ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 FÉVRIER 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 15 juin 1959 et enregistré sous le n° 13.969, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Géométrie.

M. **Robert Genty** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Georges Durand-Viel.*

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie l'Annuaire pour les années 1958-1959 de l'*Académie des Beaux-arts.*

L'Académie reçoit le texte de l'Allocution prononcée par M. **Niels Bohr**, Associé étranger, à l'occasion de l'inauguration du synchrotron à protons du C. E. R. N. (Organisation Européenne pour la recherche nucléaire), le 5 février 1960.

M. **Ernst Gäumann** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de botanique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte-d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés,* par Noël Leneuf (Thèse, Paris).

2° Commission du Bassin de la Seine. Météorologie. Séries de Paris. *Prévision à très longue échéance. Changements climatiques résultant de l'érosion*, par M. Vladimir Frolov.

3° Accademia nazionale dei XL. Hugo Theorell. *Berzelius et la force vitale.*

4° U. S. Atomic energy commission. *Nuclear Safety. A quarterly technical progress review*, Volume I, n° 1.

Il signale également un fascicule multicopié :

Comité national de la chimie. *Rapport sur l'enseignement technique. Branche professionnelle « Chimie »*, par Raymond Paul et Jean Givaudon.

DÉLÉGATIONS.

M. **Gaston Julia** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du 300e anniversaire de la fondation de la **Royal Society**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ETHNOMYCOLOGIE. — *Sur les Agarics divinatoires des Totonaques.* Note de MM. **Guy Stresser-Péan** et **Roger Heim.**

Les matériaux mycologiques dont cette Note fait état ont été recueillis en novembre 1959 par l'un de nous (G. S.-P.) au cours d'une excursion dans le « municipio » de Misantla qui dépend de l'État de Vera Cruz et s'étend sur une quarantaine de kilomètres entre le versant septentrional de la Sierra de Chiconquiaco, dont l'altitude maximale dépasse 2 000 m, et les bords du Rio de Nautla, qui sont presque au niveau de la mer. La forêt à liquidambars, chênes et pins, qui s'étageait autrefois au-dessus de 600 m est en voie de destruction sauf sur les crêtes rocheuses les plus abruptes tandis que la végétation tropicale et hygrophile ancienne de l'étage inférieur est déjà fort dégradée. Presque tout ce territoire appartenait, lors de l'époque coloniale, à la communauté des Indiens de Misantla, formant un petit protectorat indigène qui fut envahi, à partir de l'Indépendance, par des métis et mulâtres venus de régions voisines. Au milieu du XIXe siècle, la tension sociale s'aggrava au point d'aboutir en 1863 à un massacre des sangs mêlés, suivi d'une expédition militaire officielle. L'autonomie des Indiens ne s'acheva qu'en 1882, date où leur petite « république » fut définitivement supprimée, leur communauté agraire dissoute, leurs terres loties et attribuées en bonne partie aux nouveaux venus. Dès lors, les traditions indigènes déclinèrent tandis que les cultures de canne à sucre et de café se développaient. Ainsi disparurent la danse du Volador, la culture du coton, la pratique du tissage et même, en beaucoup d'endroits, la langue totonaque.

Cependant, certaines coutumes ont persisté, parmi lesquelles le goût très répandu de la mycophagie. En effet, de nombreux champignons sont encore actuellement consommés par la population, la plupart lignicoles, propres à diverses sortes d'arbres morts ou languissants : *Heliocarpus* (jonote), *Cecropia* (hormigo), *Ficus* (hignera), *Persea* (escalàn), *Bursera* (chaca), *Inga* (chalahuite), *Gilibertia* (tamalcahuite). Ces champignons lignicoles se récoltent à la période des pluies, en juin-juillet, mais une autre espèce qui pousse sous les chênes tropicaux se rencontrerait en fin d'année.

Il ne fait pas de doute (d'après G. S.-P.) que naguère tous les Indiens du « municipio » de Misantla étaient adonnés à l'usage divinatoire de diverses drogues hallucinogènes. De nos jours, la principale de ces drogues

est fournie par les graines d'un *Ipomœa* grimpant, appelé *Flor de Noche Buena* à Misantla et *Flor de San Pedro* dans les vallées du Sud. Ces graines paraissent être encore très employées dans toute la région, par voie buccale, après avoir été broyées, puis délayées dans l'eau. On assure « qu'elles vous parlent », qu'elles provoquent des visions, indiquent si l'on est ensorcelé, etc.

Quant aux champignons hallucinogènes, leur usage est maintenant limité et discret, localisé surtout dans les vallées des montagnes encore que pratiqué occasionnellement en divers points de la zone des collines. Dans la bourgade même de Misantla, leur utilisation est restreinte à quelques vieilles femmes qui, exerçant le métier de guérisseuses, en prennent elles-mêmes et en livrent parfois à leurs clientes. A faibles doses, on leur attribue des effets analgésiques.

C'est dans la grande vallée du Sud que les investigations récentes ont pu être menées, plus précisément dans les environs des quatre villages de San Isidro (S. Diaz Mirón), San Lorenzo (M. Gutiérrez Najera), Pueblo Viejo et Zacatal, séparés par des gorges profondes et abruptes. Les recherches ont été entreprises surtout vers 500 m d'altitude autour de San Isidro, qu'une loi récente a baptisé Salvador Diaz Mirón (M. David Ramirez Lavoignet prétend qu'il s'appelait au XVI[e] siècle Nanacatlàn, ce qui veut dire « endroit de champignons »). L'un des informateurs indigènes, vivant dans un petit rancho au pied des montagnes, déclara qu'il connaissait des « honguitos adivinadores », qui étaient « des champignons de Notre Seigneur Jésus-Christ » dont on se servait pour avoir des révélations, mais qui, absorbés à trop haute dose, présentaient un réel danger. Selon cet Indien, on employait ces champignons en vue de divination en général et surtout pour traiter les cas d' « espanto », c'est-à-dire de maladie due à la perte de l'âme — croyance populaire d'origine indigène, très répandue dans tout le Mexique actuel. Les guérisseurs s'en servaient pour deviner les cas sur lesquels leurs clients les interrogeaient, mais chacun pouvait les utiliser individuellement. Lui-même et son fils en prenaient à l'occasion. Il ne se tient pas de séances proprement dites, mais celui qui tombe en transes a normalement près de lui des témoins qui écoutent ses propos. On mange quelques-uns de ces champignons, habituellement à l'état frais. Leur goût est aigre. S'ils sont déjà séchés, on les consomme après les avoir ramollis en les immergeant dans de l'eau bénite ou dans de l'eau où l'on a déjà fait macérer une petite Labiée odorante appelée *martanche*, considérée comme un remède contre l' « espanto ». Les personnes délicates les font tremper dans du vin doux appelé *Xérès*. Des visions, généralement agréables, et des révélations propres aux problèmes qui vous préoccupent, ne tardent pas à se manifester.

Selon les deux principaux informateurs indigènes, il y aurait deux espèces différentes de « honguitos adivinadores » : « los de tierra » et « los de àrbol ».

De la première, terricole, G. S.-P. a pu rapporter une vingtaine d'exem-

plaires, secs mais en bon état, qui en ont autorisé l'étude. Il s'agit d'un Psilocybe, distinct de toutes les formes déjà décrites parmi ce genre au Mexique, mais appartenant indiscutablement à la section des hallucinogènes, ou des *Cærulescentes* Singer. Cette coupure, très probablement nouvelle, au moins comme variété, présente les caractères essentiels suivants :

Carpophores isolés ou connés par 2-5.

Chapeau de 2 à 3,5 cm de diamètre à l'état frais (de 15 à 20 mm à l'état sec), convexe, irrégulier, bosselé, parfois umboné, voire largement mamelonné, rarement muni d'une longue et étroite papille, déprimé autour du sommet, à marge lobulée et inégalement involutée, fortement et longuement strié-sillonné sur les bords, non orbiculaire en plan, glabre, d'un brun noirâtre unicolore; hygrophane.

Pied relativement très long, de 12 à 15 cm, assez grêle et de largeur constante ($\pm$ 2 à 4 mm), sinueux, tortueux, fibreux, dur, à chair épaisse, mais largement creux, d'un brun un peu plus clair que le chapeau.

Lames relativement peu serrées, assez étroites, plutôt épaisses, nettement émarginées, décurrentes par la dent, probablement crème rosé d'abord, très vite de teinte foncée, violet pourpre noir, à arête concave, sinueuse, largement crênelée.

Chair dans le chapeau blanchâtre, brun ocre sous le revêtement, dans le pied formé d'un cortex mince et rigide, brun foncé, recouvrant une couche épaisse, compacte, très ferme, ocrée, entourant une moelle lacuneuse, cotonneuse et blanche, puis la large cavité; saveur « acide ».

Sporée brun pourpre foncé.

Les caractères microscopiques ont révélé une forme et un profil de *spores* assez différents de ceux qui s'appliquent à la plupart des autres Psilocybes hallucinogènes, ellipsoïdes-étirées en profil frontal, amygdaliformes-allongées et nettement plus étroites en profil dorsiventral, les plus allongées relativement de toutes celles des espèces hallucinogènes ainsi que le révèlent les mensurations suivantes : $5,5\text{-}7 \times 3,5\text{-}4,5 \times 3\text{-}3,5\ \mu$; $5,7\text{-}7,3 \times 3,5\text{-}4 \times 3,2\text{-}4\ \mu$; $5,5\text{-}7,3 \times 3,5\text{-}4,5 \times 3\text{-}3,8$; $5,9\text{-}7,3 \times 3,6\text{-}4,5 \times 3\text{-}3,9\ \mu$ avec, dans tous les cas, maximum de fréquence $6 \times 4 \times 3,5\ \mu$.

Poils cystidiformes mucronés, fusiformes, étirés au sommet, de 5-7 μ de large.

Les exemplaires examinés proviennent des forêts de montagne des environs de Tenochtitlan et de San Isidro.

Par ses spores relativement longues, nettement amygdaliformes en profil dorsiventral, et par leurs dimensions, son pied long, dur, sinueux, à cortex bien différencié, à trame très épaisse, ses lames très vite violet noir, son chapeau très irrégulier, cette espèce est proche du *Psilocybe Zapotecorum* Heim, trouvée par Wasson en pays zapotèque, par Heim et Wasson en pays chatino ([1]), mais ce dernier Agaric en diffère par sa taille beaucoup plus grande, son pied plus puissant, ses couleurs métal-

liques très riches, son habitat dans les lieux très mouillés ou même dans l'eau des marécages. En outre, le *Zapotecorum* ne possède jamais de longue papille piléique, ce qui est au contraire — parfois — le cas de l'espèce du pays totonaque comme celui du *Psilocybe Hoogshageni* Heim, des pays mixe et mazatèque, de l'*acutissima* Heim et du *Ps. isauri* Sing. mazatèques, nettement plus petits et à spores cordiformes-losangiques. On peut dire que le champignon rapporté par G. S.-P. est très proche dans sa silhouette de l'échantillon figuré dans notre Ouvrage, parmi les spécimens représentés du *Ps. Zapotecorum*, sur la planche XVII (*fig.* 7-8) ([2]). C'est là la raison qui nous fait décrire ici cette forme sous le nom — peut-être provisoire — de *Psilocybe Zapotecorum* var. *elongata* nob. Il n'est pas impossible que ce champignon des Totonaques, miniature élancée du *Zapotecorum* des Zapotèques et des Chatinos, soit l'une des deux espèces appelées *piule de barda* — la couronne d'épines du Christ — par les Zapotèques, celle que R. G. Wasson mentionne très brièvement de San Agustin, comme « poussant dans des mottes de terre à proximité des terrains marécageux », mais non dans ceux-ci; l'espèce est noire, « ce sombre pigment teinte la terre et les plantes qui l'environnent ». (L'autre *piule de barda* ou *grandote* des Zapotèques est le *Ps. Zapotecorum* lui-même.)

D'après les indigènes, l'effet recherché serait produit par l'absorption de cinq échantillons frais, de sept à l'état sec, ce qui correspond assez bien au *Ps. Zapotecorum.* Une dose notable conduit à des visions épouvantables : un Indien qui l'avait absorbée eut l'impression qu'on le tuait et revint à lui dans un état de frayeur et d'agitation inquiétant.

Dans le village de San Isidro-Diaz Mirón, G. S.-P. apprit encore d'une guérisseuse totonaque que les deux espèces d'Agarics divinatoires étaient appelés *dulces clavitos del Señor* en raison de leur forme qui rappelle celle des clous de la Passion.

Cette petite espèce, ou un Psilocybe très voisin, dont G. S.-P. rapporta deux mauvais exemplaires secs que lui transmit une informatrice de Misantla, pourrait être identifiée au *Psilocybe cordispora* Heim, que l'un de nous a décrit, en 1956, du pays mixe occidental ([3]) et qui appartient à la stirpe *cordispora* (ou *yungensis* Sing.) caractérisée par de petites spores lenticulaires et par les faibles dimensions des carpophores (*Psilocybe cordispora*, *acutissima*, *Hoogshageni*, *mixæensis*, *yungensis*, *isauri*). Il faudrait 25 exemplaires de l'espèce totonaque pour atteindre la dose normale. Ce champignon de petite taille, à chapeau fortement mamelonné, subpapillé, pousserait sur les troncs pourris ou pourrissants, de liquidambar, de même que le Psilocybe papillé décrit en 1958 par Singer sous le nom de *Ps. isauri* (et qui pourrait correspondre à l'*acutissima* Heim). Le chapeau du champignon atteint un diamètre de 2 cm environ, il est jaunâtre sombre, strié, et muni d'un pied plus grêle et plus long que le *Ps. yungensis* Sing. et Sm., propre à diverses essences de la forêt tropicale d'altitude ([4]). Les spores subisodiamétriques, lenticulaires-losangiques, petites, mesurent

4-6 (— 7) × 4-5 × 3-4 μ; les cheilocystides, fusiformes-étirées, de 6-8-9 μ de large, se terminent par un col assez bref qu'achève un élargissement subtil.

Le champignon lignicole de la région de San Isidro est utilisé actuellement et occasionnellement par les « curanderos » pour produire visions et révélations.

Une troisième espèce, non employée par les gens de San Isidro, semble par contre l'être par les Indiens totonaques de la région de Tonayàn, à environ 1600 m d'altitude. Il s'agit d'un Agaric sylvestre d'assez grande taille et de couleur plombée, dont le chapeau atteint 10 à 12 cm, qu'on emploie pour soigner les malades, et qui se rencontre paraît-il dans les glissements de terrain (*cerrumbaderos*).

Cette localisation suggère qu'il s'agit du *Psilocybe cærulescens* Murr., espèce très polymorphe, soit terricole-sylvatique, soit paléicole, dont l'un de nous (R. H.) a signalé plusieurs formes (*Mazatecorum*, *ombrophila*, *nigripes*, etc.) et qui porte effectivement ailleurs cette appellation, en mazatèque *'nti¹ ši³ tho³ ki³ šo¹*, c'est-à-dire « champignon des éboulements » ([5]). (Toutefois G. S.-P. suggère que l'allusion aux glissements de terrain s'explique peut-être par l'origine mythique qu'on attribue, en certaines régions du Mexique, à ces phénomènes naturels.) Rappelons que le *P. cærulescens* croît en pays mazatèque sur les résidus de distillation de la canne à sucre. Il y a été recueilli tout d'abord par R. G. et V. P. Wasson seuls (1953), puis avec R. Heim qui l'a décrit comme *Ps. cærulescens* Murr. var. *Mazatecorum* Heim ([5]). R. Singer ([6]) et G. Guzmàn ([7]) l'ont récolté au même lieu sous le nom de *cærulescens*. Il semble différer cependant quelque peu du type *cærulescens* Murr., nord-américain (Alabama), qui, lui, a été retrouvé récemment par les auteurs de cette Note et par R. Cailleux dans un bois de pins, sur la terre, dans la région de Necaxa, tandis que R. G. Wasson le retrouvait lui-même en pays mixe oriental ([8]).

En conclusion, l'excursion réalisée par l'un de nous en novembre 1959 révèle l'existence dans les vallées du versant septentrional de la Sierra de Chiconquiaco, dans l'Est du Mexique (État de Vera Cruz), de deux espèces certainement, de trois peut-être, d'Agarics divinatoires et hallucinogènes, encore en usage dans plusieurs localités de cette région totonaque. Les trois Agarics seraient : 1° une espèce du groupe *cordispora*; 2° le *Psilocybe Zapotecorum* Heim var. *elongata* Heim, nob., et 3° sous réserves, *cærulescens* Murr..

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1393; 244, 1957, p. 699; *in* R. Heim et R. G. Wasson, *Arc. Mus. Hist. Nat. Paris*, 7e série, 6, 1958 (1959), p. 148.

(2) R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*

(3) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1390; R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, 1958, p. 164.

(4) R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, p. 171.

(5) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1391, 244, 1957, p. 698; R. Heim et

R. G. WASSON, *loc. cit.*, 1958 (1959), p. 141; R. HEIM et R. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1842.

(6) R. SINGER et A. H. SMITH, *Mycologia*, 50, 1958, p. 267.

(7) G. GUZMÀN, *Estudio taxonomico y ecologico de los hongos neurotropicos mexicanos*, Tesis profesional, Mexico, 1959, p. 49.

(8) R. HEIM et R. CAILLEUX, *loc. cit.*, p. 1845.

(9) Nos remerciements vont au Professeur D. Ramirez Lavoignet et également au Docteur Gonzalo Aguirre Beltrán, Rector de la Universidad Veracruzana, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée dans cette enquête.

MÉTHODOLOGIE. — *Voies de la recherche mathématique et données de l'histoire.* Note de M. **Georges Bouligand.**

1. Compléments à l'épistémologie dualiste. — 2. Tendances du chercheur. — 3 et 4. Guidage en la phase préparatoire. — 5. Sens du réalisable.

1. L'*épistémologie dualiste*, qui m'a servi de base pour établir des règles permettant au chercheur d'améliorer sa *prise de contact* avec le thème abordé par lui, s'est formée en notant des caractères *invariants au cours de l'histoire*. Le plus immédiat réside en ce fait :

L'*activité mathématique* s'est toujours présentée comme la *résultante de deux courants*, l'un ($\mathcal{C} \to$ P) orienté vers les *problèmes* (où il s'agit d'obtenir un élément inconnu sous conditions données), l'autre ($\mathcal{C} \to$ S) fixant à des étapes souvent rapprochées la forme optimale de la *synthèse*, répertoire des notions, des définitions, des théorèmes et par surcroît des *méthodes* ayant permis de résoudre des problèmes.

Bien entendu, il faut aussi retenir les interactions fréquentes entre ($\mathcal{C} \to$ P) et ($\mathcal{C} \to$ S). Comme objets notoires participant à la fois des problèmes et de la synthèse, émergent en premier lieu :

a. les *processus opératoires*, livrant une méthode constructive pour obtenir *une* solution d'un problème (après l'avoir isolée par un lot de conditions annexes);

b. les *groupements de problèmes*, nécessaires au travail synthétique [1].

En fait, c'est de tels groupements qu'il s'agit lorsqu'on parle notamment du problème de Cauchy, du problème de Dirichlet, du problème de Fourier, de tel problème relatif à la théorie des vibrations. Les problèmes (élémentaires) d'un groupement, privés de tout attribut paramétrique, sont les *cas d'espèce* du praticien. Pour eux seuls, l'idée de construire une solution par voie opératoire ou graphique, revêt sa forme immédiate; dans un groupement, on ne peut retenir que les caractères communs marquant l'obtention d'une solution, séparée au préalable, dans les divers problèmes groupés. Un chapitre en formation de l'histoire des sciences est celui des groupements qui, vraiment efficaces en matière résolutive, enrichirent la synthèse de nouvelles méthodes. Rappelons encore que cette dernière, à telle étape de la recherche (Euclide, Newton, Hilbert, etc.) prend la forme déductive en tablant sur un *appareil conceptuel*, où l'on peut distinguer les concepts à la base (aujourd'hui réduite à la théorie des ensembles), les concepts auxiliaires (requis dans les théories objectivées); et en tablant en outre sur un *appareil axiomatique*, solidaire du matériel des concepts.

Le concept évolue, même en gardant, pendant des siècles au besoin, la même étiquette nominative. Exemples : concept de nombre envisagé en liaison avec la mesure d'une distance, d'une durée, etc.; concept de ligne,

de surface, etc. Beaucoup de difficultés sont venues faute de *saturation* d'un concept *étiqueté* (sans plus). Exemple : la crise des irrationnelles à l'ère pythagoricienne. D'autres ont résulté d'une lacune dans l'appareil conceptuel, telle l'omission de la *borne inférieure* d'un ensemble, qui à l'époque où B. Riemann s'occupait du problème de Dirichlet n'avait pas été distinguée d'un *minimum effectif*.

2. Le chercheur, agissant pour son compte, entreprend une enquête préalable pour édifier d'abord un *avant-projet* : initiative motivée par la rencontre d'un thème, donnant lieu à quelque inattendu, au sujet d'un point à compléter ou à parfaire, de l'inégalité des apports livrés par diverses méthodes, etc. Ce motif d'intérêt sera conditionné par le jeu de *facteurs psychologiques* : tel le comportement d'esprits à tendances différentes (2), lequel apparaît dans les œuvres, suivant que l'Auteur, attiré par l'efficacité, veut atteindre un *concret*, matériel ou annexé, mais de toutes façons, *contrôlable*, ou ne rien transmettre sans être convaincu d'avoir satisfait aux exigences logiques (étant prévus des cas intermédiaires). Le désir d'efficacité peut entrouvrir plus de voies, mais la rigueur confère la longévité à tout chapitre de synthèse qui en est empreint. L'idée du contrôlable s'applique à la fois à une phase préparatoire de la recherche individuelle et à des étapes historiques : accession aux imaginaires (Italie, XVIe siècle) à partir de l'équation de degré 3, par un processus dans lequel un schème opératoire prend le pas sur l'élément numérique (second exemple de non-saturation d'un concept), accession aux exposants imaginaires (au bénéfice d'un contrôle par développements en série à légitimité... douteuse), accession plus récente au calcul par mutations fonctionnelles (à partir de Heaviside). L'effort de retour aux principes, dans ce mécanisme idéal qui est celui de l'activité mathématique, doit consentir à des sacrifices, d'ailleurs provisoires, quant à l'efficacité. Cet effort a permis l'évolution de la synthèse, attentive aux *exemples aptes à guider*, mais bien plus orientée par un désir d'allier la simplification à la généralité, par recours à de nouveaux concepts, toujours plus englobants et auxquels de nouveaux axiomes auront à s'adapter.

3. Comme l'a noté M. J. Hadamard (3), le travail du chercheur ne peut acquérir un régime *régulier* (voire *conscient*) qu'après une *phase préparatoire* sujette à un certain aléa. Mais le chercheur peut le diminuer, en veillant à bien posséder son thème, par mise en comparaison avec d'autres et en premier lieu, avec ceux qui le doteraient d'*exemples typiques*, en retenant ce qui les rapproche ou les différencie. La préparation vise alors à rendre cohérente une première base et à l'actualiser dans l'esprit : seul moyen d'amener la rencontre d'une structure sous-jacente, telle la structure de groupe discontinu dominé par celui de la géométrie hyperbolique, soudain apparue à Poincaré, aux prises avec les fonctions fuchsiennes. Mais il n'intervient pas toujours de structure aussi notoire, comme on le voit à propos de recherches purement arithmétiques en théorie des nombres

(entiers premiers). Un groupement adéquat de problèmes (adjonction du cas de préharmonicité à celui d'harmonicité dans le problème de Dirichlet) peut favoriser notablement l'effort de synthèse.

Je rappelle que la phase préparatoire gagne à renforcer l'apport d'exemples en analysant le faisceau d'hypothèses FH, duquel on espèce déduire une conclusion prospectée C (règle de *causalité*), à prévoir l'influence de relations d'inégalités, supplantant des relations d'égalité présentes dans FH (d'où, en particulier : *règle de stabilité*, intervenant à titre nécessaire pour étudier la légitimité d'un passage du fini à l'infini). La possession du thème se complète par un examen de *constructivité*, où la plupart du temps, le problème exigeant des approximations, elles doivent être de *type stable* ([4]). Enfin la conclusion prospectée C peut, FH ayant été fixé, être tantôt vraie, tantôt fausse (telle l'existence de la tangente à une ligne rectifiable) : d'où appel à des *processus de mesure* pour délimiter les cas d'inexactitude.

4. Le souci de constructivité disparaît sauf exception ([5]) pour des *propriétés négatives* : irrationnalité ou transcendance d'un nombre, refus d'une fonction (telle la fonction Γ) à vérifier une équation différentielle algébrique, etc. Les démarches capables d'étayer la préparation sont alors appauvries et l'histoire a confirmé que la recherche en devient plus malaisée. Mises à part des remarques de ce genre, les règles envisagées au second alinéa du n° 3 valent indépendamment du thème. Il est alors naturel de rechercher des méthodes qui, sans détenir ce caractère, atteindraient pourtant une classe très large de sujets.

Exemples : recours dans le champ réel à diverses approximations numériques; représentation de fonctions par séries de polynomes, etc.; problèmes résolubles par le principe des approximations successives, lequel n'a vraiment fructifié que dans la période récente, faute d'un matériel suffisant de thèmes adéquats.

5. L'histoire prend exclusivité, quand on aborde le point d'établir, à une étape donnée et surtout dans le présent, par comparaisons adéquates, une *coupure* entre le *possible* et *l'irréalisable*. Leibniz avait conçu un programme opératoire universel, englobant notamment *calcul géométrique* et *calcul logique*, mais sans dépasser pour l'un comme pour l'autre l'étape d'un avant-projet ([6]). Les réalisations par Boole et Grassmann, respectivement, ont attendu près de deux siècles. L'atteinte d'une mathématisation excluant toute critique a longtemps tardé pour les nombres complexes et fonctions de même nom, dont les attaches géométriques, impliquées dans une remarque faite par d'Alembert en hydrodynamique, ne furent dégagées qu'au début du XIXe siècle. Remarques analogues pour les séries divergentes, c'est-à-dire pour les modalités, intervenant d'une manière parfois déroutante quand on compose les processus limites avec les opérations de l'algèbre, alors qu'on avait insuffisamment réfléchi au cas prototype de $(1 - z)^{-1}$ et de sa représentation par divers développements tayloriens.

Grand contraste, quant aux délais utiles, lorsqu'un Poincaré, rencontrant une analogie naturelle entre un lot de cas particuliers (fonctions elliptiques, fonctions hypergéométriques), exploite son avance pour aboutir à un champ fonctionnel permettant d'exprimer les intégrales de toute équation différentielle linéaire à coefficients fonctions algébriques. Ces rapprochements font comprendre l'aléa qui peut rendre vaine une tentative de démarcation. Une recherche en ce sens trouve pourtant justification, sur un plan plus restreint, à partir de l'étude des théories physiques, d'où elle peut se transmettre au plan mathématique proprement dit.

(1) *Les principes de l'Analyse géométrique*, Vuibert, Paris, II_A, 1950, p. 181 et suiv.

(2) J. Hadamard, *Psychologie de l'invention mathématique*, Blanchard, Paris, 1959, p. 96 et suiv.

(3) *Ibid.*, p. 29-98.

(4) *Les principes...*, II_A, p. 93 et suiv. [*cf.* (1)]; *Conférences Palais de la Découverte*, série A, 1958, fasc. 242, p. 34 et suiv.; *Dialectica*, Zurich, 1957, p. 121-139.

(5) G. Choquet, *Caractérisation de la sphère. Rev. Scientif.*, 81, 1943, p. 447 et *Interm. rech. math.*, I, 1945, p. 23.

(6) Brunschvicg, *Les étapes de la philosophie mathématique*, Paris, 1912, p. 201. Dans l'esprit du présent exposé, voir *ibid.*, p. 550-561.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les sous-espaces invariants d'un opérateur linéaire continu dans un espace vectoriel topologique.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, transmise par M. Jacques Hadamard.

T étant un isomorphisme d'un espace vectoriel topologique E dans lui-même, on donne une classification des éléments de E en deux types liée à des propriétés des sous-espaces invariants par T. Ces propriétés sont précisées dans le cas où E est un espace de Banach. On montre leur relation avec les composantes du domaine résolvant de T.

1. Soit E un espace vectoriel topologique localement convexe séparé, sur le corps des complexes. T est un isomorphisme de E dans E. Nous emploierons les notations $\nu(T)$ et $\nu^\star(T)$, introduites par Audin [1]. Nous dirons que *x est de type* 1 *par rapport à* T si la famille des $T^n x$ $(n \geq 0)$, n'est pas topologiquement libre. Sinon, nous dirons que *x est de type* 2 *par rapport à* T. $M(x)$ est l'espace vectoriel fermé engendré par les $T^n x$ $(n \geq 0)$. Si $M(x)$ est contenu dans E, $T \mid M(x)$ est la restriction de T à $M(x)$. Si $M(x)$ contient E strictement, $T \mid M(x)$ est l'extension par continuité de T à $M(x)$.

Théorème 1. — *Les hypothèses suivantes sont équivalentes :*

a. $\nu^\star(T \mid M(x)) = 0$;

b. x est de type 1 *par rapport à* T;

c. $T^k x$ *est de type* 1 *par rapport à* T, *k étant un entier positif ou négatif.*

2. *Cas où* E *est un espace de Banach.* — T est un opérateur linéaire continu de E dans E, $\sigma(T)$ son spectre, $\rho(T)$ son domaine résolvant. Soit $\rho_\infty(T)$ la composante de $\rho(T)$ contenant le point à l'infini, $\rho_i(T)$ les autres composantes, i parcourant un ensemble d'indices $\mathcal{J}$.

Théorème 2. — *L'hypothèse, $z \in \rho_\infty(T)$, entraîne que tout x de* E *est de type* 1 *par rapport à* $T - zI$, I *étant la transformation identique de* E.

Théorème 3. — $\rho_\alpha(T)$ *étant une composante bornée ou non de* $\rho(T)$ *et z_0 appartenant à* $\rho_\alpha(T)$, *les hypothèses suivantes sont équivalentes :*

a. x est de type 1 *par rapport à* $T - z_0 I$;

b. x est de type 1 *par rapport à* $T - zI$, *pour tout* $z \in \rho_\alpha(T)$.

Corollaire 1. — $\nu^\star(T - zI \mid M(x))$ *a une valeur constante,* 0 *ou* $+\infty$, *dans chaque composante de* $\rho(T)$.

Ce corollaire justifie la définition suivante :

Nous dirons que *x est de type* 1 (*resp.* 2) *pour une composante de* $\rho(T)$,

si x est de type 1 (resp. 2) par rapport à $T - zI$, z étant un point de cette composante.

Le théorème 2 se traduit alors par : tous les éléments x de E sont de type 1 pour $\rho_\infty(T)$.

Corollaire 2. — *Soit* $z \in \rho(T)$. *Supposons qu'il existe un vecteur* x *de type* 2 *par rapport à* $T - zI$. *Alors :*

a. z appartient à une composante bornée $\rho_i(T)$;

b. $\sigma(T \mid M(x))$ *contient* $\rho_i(T)$, $\sigma(T \mid M(x)) \cap \rho_i(T)$ *étant du spectre résiduel de type* III_1 [d'après les définitions de Taylor (2)].

On peut préciser la liaison de ces résultats avec ceux de Wermer (3) et Scroggs (4) :

Théorème 4. — *Supposons que* 0 *appartient à* $\rho(T)$ *et soit* M *un sous-espace invariant pour* T, *mais non pour* T^{-1}. *Soit* x *appartenant à* $M - \bigcap_{k=1}^{+\infty} T^k M$ *et i un entier positif négatif ou nul. Alors* $T^i x$ *est de type* 2 *par rapport à* T.

Remarque. — Le problème de l'existence de sous-espaces tels que M est ouvert. Nous voyons qu'il se ramène à l'existence de vecteurs x de type 2.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(1) Audin, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) Taylor, *Introduction to Functional Analysis*, 1959.

(3) Wermer, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4, 1953, p. 860-865.

(4) Scroggs, *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 95-112.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une inégalité de géométrie différentielle.* Note (*) de M. **Christian Blatter**, présentée par M. Paul Montel.

1. Théorème. — *Soit $\mathfrak{F}$ une surface close de genre $g \geqq 1$ douée d'une structure de géométrie différentielle; soit* A *l'aire de $\mathfrak{F}$ et* L *la borne inférieure des longueurs des cycles sur $\mathfrak{F}$ non homologues à zéro. Alors il existe un nombre σ_g ne dépendant que de g, pour lequel on a* $L^2/A \leqq \sigma_g$.

D'après Minkowski [1] pour chaque $n \geqq 1$ il existe un γ_n avec la propriété suivante : Soit Φ une forme n-aire quadratique positivement définie, dont le déterminant est 1. Alors il y a toujours un point à coordonnées entières $(x_1, \ldots, x_n) \neq (0, \ldots, 0)$ de sorte que $\Phi(x_1, \ldots, x_n) \leqq \gamma_n$.

La borne σ_g peut être caractérisée par

$$\sigma_g \leqq \gamma_{2g},$$

ou, en employant une évaluation de γ_n de Blichfeldt [1] :

$$\sigma_g < \frac{2}{\pi} \sqrt[g]{(g+1)!} \sim \frac{2g}{e\pi}.$$

Le cas $g = 1$ a déjà été traité par Lœwner [2]; on a $\sigma_1 = \gamma_2 = 2/\sqrt{3}$, et cette borne est la meilleure possible.

2. La preuve du théorème ci-dessus se sert essentiellement du fait qu'une surface douée d'une structure de géométrie différentielle deux fois différentiable peut être conçue sans restriction de généralité comme surface au sens de Riemann, et du

Lemme 1. — *Soit $\mathfrak{F}$ une surface riemannienne close, soit $\lambda(\mathfrak{Z})$ la longueur extrémale* [3] *des cycles sur $\mathfrak{F}$ de la classe d'homologie $\mathfrak{Z} \neq 0$ et ω la différentielle harmonique duale à $\mathfrak{Z}$. Alors on a $\lambda(\mathfrak{Z}) = \|\omega\|^2$, la borne λ n'étant atteinte que par la métrique $ds^2 = |\omega + i\star\omega|^2$.*

3. Ce lemme se déduit des faits suivants : Les lignes de courant $\omega = 0$ se divisent en des lignes régulières et des lignes singulières. Les lignes singulières coupent $\mathfrak{F}$ en des domaines annulaires $\mathfrak{F}_i$ $(1 \leqq i \leqq m)$; chaque $\mathfrak{F}_i$ est recouvert d'un faisceau de lignes régulières fermées homéomorphe au faisceau des cercles concentriques. Par un certain théorème de partition les $\mathfrak{F}_i$ peuvent être décomposés une fois de plus, de sorte que la configuration qui résulte puisse être traitée par les méthodes bien connues de la théorie des longueurs extrémales.

Les démonstrations détaillées seront publiées dans les *Commentarii Helvetici*.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Cf.* J. F. Kokosma, *Erg. der Math.*, 4, nº 4, p. 23 et 24.

(2) P. M. Pu, *Pacific Journal of Math.*, 2, 1952, p. 55-71; p. 71.

(3) *Cf.* L. V. Ahlfors et A. Beurling, *Acta math.*, 83, 1950, p. 101-129; p. 114.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les zéros des restes successifs des séries de Taylor.* Note (*) de M. **Michel Pommiez**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f_n(z) = \sum_{p=0}^{\infty} a_{n+p} z^p$ le quotient par z^n du reste d'ordre n d'une série entière quelconque, de rayon de convergence supérieur ou égal à 1, et de somme $f(z)$. Il existe une constante C, borne supérieure des nombres r tels que $|z_n| \leq r$ et $f_n(z_n) = 0$ pour tout n, entraînent $f(z) \equiv 0$. Valeurs approchées de C. Cas particuliers.

1. 1° Si $|z| = r < R < 1$ on a $|f_n(z)| < [M(f, R)/(R - r)]\ (1/R^{n-1})$. Si le rayon de convergence est égal à 1, on a plus précisément, pour $|z| < 1$: $\limsup_{n \to +\infty} |f_n(z)|^{1/n} = 1$. En effet, la majoration précédente prouve d'une part, que cette limite supérieure est inférieure ou égale à 1. D'autre part, si elle était inférieure à 1, comme $\limsup_{n \to +\infty} |a_n|^{1/n} = \limsup_{n \to +\infty} |f_n(z) - z f_{n+1}(z)|^{1/n}$, on aurait $\limsup_{n \to +\infty} |a_n|^{1/n} < 1$.

2° Soit une suite (z_n) telle que $|z_n| \leq r < 1$ pour tout n, et soit $\mathcal{L}_n(f) = f_n(z_n)$ une suite de fonctionnelles linéaires associée à (z_n) et à f. Soit (P_n) la suite de polynomes de degré n telle que

$$\mathcal{L}_k(P_n) = 0 \quad \text{si } k < n, \qquad \mathcal{L}_k(P_n) = 1 \quad \text{si } k = n.$$

Soit enfin

$$S_n(z) = \sum_{k=0}^{n} f_k(z_k)\, P_k(z) \qquad \text{et} \qquad R_n(z) = f(z) - S_n(z) = \varphi(z).$$

On a évidemment $\varphi_{n+1}(z) = f_{n+1}(z)$, d'où l'on déduit, pour $|z| = \rho \geq r$ une majoration de $R_n(z)$:

$$|R_n(z)| \leq \left(\frac{\rho}{R}\right)^n \left[1 + \frac{r}{\rho} + 2\frac{r^2}{\rho^2} + \ldots + 2^n \frac{r^{n+1}}{\rho^{n+1}}\right] \frac{\rho}{R - \rho} M(f, R) \qquad \text{avec} \quad R > \rho).$$

Si l'on suppose maintenant $r < 0{,}5$, on peut choisir $\rho > 2r$, $R > \rho$, et l'on voit ainsi que $R_n(z) \to 0$ uniformément pour $|z| \leq \rho < 1$. D'où :

Théorème. — *Si* $|z_n| \leq r < 0{,}5$, *toute fonction holomorphe au moins pour* $|z| < 1$ *est développable en une série* $\sum_n f_n(z_n)\, P_n(z)$, *uniformément convergente dans tout compact contenu dans le disque* $|z| < 1$.

Conséquence. — *Si* $f_n(z_n) = 0$ *pour tout* n, *avec* $|z_n| \leq r < 0{,}5$, *on a* $f(z) \equiv 0$.

On retrouve ainsi un résultat non encore publié de M. Combes, et obtenu par la méthode des systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues.

3° *Soit C la borne supérieure des nombres r tels que* $|z_n| \leq r$ *et* $f_n(z_n) = 0$ *pour tout n entraînent* $f(z) \equiv 0$. Il résulte du 2° que $C \geq 0{,}5$. Pour trouver un majo-

rant de C, on étudie, par analogie avec la méthode de Mme S. S. Macintyre [1] pour les dérivées successives, les fonctions telles que $f_1(z) = f(z e^{\varphi i})$. Ce sont, à une constante multiplicative près, les fonctions

$$f_\varphi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n e^{in(n-1)\frac{\varphi}{2}}.$$

Si $f(z)$ s'annule pour une valeur z_0, de module inférieur à 1, $(f_\varphi)_n(z)$ s'annulera pour une valeur $z_n = z_0 e^{-ni\varphi}$. Pour $\varphi = \pi/2$ on trouve que $f_{\pi/2}(z)$ possède un zéro z_0 de module inférieur à 0,5881. On voit ainsi que $0{,}5 \leq C < 0{,}5881$.

4° *Remarques.* — *a.* Si l'on suppose seulement $\limsup_{n \to +\infty} |z_n| < C$, et $f_n(z_n) = 0$ pour tout n, le résultat du 2° s'applique à $f_N(z)$ pour N assez grand, et $f(z)$ se réduit à une polynome qui, compte tenu de $f_n(z_n) = 0$, est $\equiv 0$.

b. En utilisant la méthode du 2° on trouve pour $|z| = \rho$ et $|z_n| \leq r$, une majoration de $P_n(z)$,

$$|P_n(z)| \leq \rho^n[\rho - r - r(2r)^n \rho^{-n}](\rho - 2r)^{-1} \quad \text{si} \quad \rho \neq 2r.$$

c. Supposons le rayon de convergence de la série égal à 1 et soit une suite (z_n) telle que $|z_n| \leq r < 0{,}5$. On a alors $\limsup_{n \to +\infty} |f_n(z_n)|^{1/n} \geq 1$. Sinon on aurait, à partir d'un certain rang, $|f_n(z_n)| < \lambda^n$, avec $\lambda < 1$, et la série $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(z_n) P_n(z)$ serait uniformément convergente pour $|z| \leq \rho$, quel que soit $\rho < 1/\lambda$.

On voit ainsi que *les* $|f_n(z_n)|$ *ne peuvent pas être trop petits,* ce qui généralise 2°.

2. *Cas particuliers.* — 1° Si $a_{n+1}/a_n \to e^{i\theta}$, alors $a_n^{-1} . f_n(z)$ tend uniformément pour $|z| \leq r < 1$ vers $(1 - z e^{i\theta})^{-1}$, fonction dépourvue de zéros. Il est donc impossible que $f_n(z_n) = 0$ pour tout n, avec $|z_n| \leq r$, et ce, quel que soit $r < 1$.

2° *Dans le cas où la série a un rayon de convergence égal à* 1, *il est impossible que les zéros* z_n *tendent « trop vite » vers un point b, de module inférieur à* 1. Si l'on supposait par exemple que $\limsup_{n \to +\infty} |z_n - b|^{1/n} < 1$, on trouverait en majorant $f_n(b) - f_n(z_n)$: $\limsup_{n \to +\infty} |f_n(b)|^{1/n} < 1$, contrairement à 1 (1°).

3° On peut définir pour les fonctions paires (ou impaires) et plus généralement pour les $f(z) = a_0 + a_1 z^m + \ldots + a_k . z^{mk} + \ldots$, les constantes $C_2, \ldots, C_m$. On voit aisément que $(0{,}5)^{1/m} \leq C_m < (0{,}5881)^{1/m}$. $C_m \to 1$ si $m \to +\infty$. *Pour les séries lacunaires* $a_0 + a_{n_1} z^{n_1} + \ldots + a_{n_k} . z^{n_k} + \ldots$, où $d_k = n_{k+1} - n_k \to +\infty$, *la constante correspondante* $C^\star$ *est égale à* 1.

On le voit en reprenant, dans ce cas particulier, la majoration du 1 (2°) pour $R_n(z)$.

Les résultats du 1 (2°) peuvent être déduits d'un théorème de M. Boas [2]

sur le développement d'une fonction holomorphe en série $\sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n[1 + h_n(z)]$.

Cette méthode sera utilisée dans une seconde Note pour étudier les zéros des restes des fonctions entières, ainsi que l'univalence des $f_n(z)$.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Cf.* S. S. Macintyre, *J. London Math. Soc.*, 22, 1947, p. 305-311.

(2) R. P. Boas, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 48, 1940, p. 467-487.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines familles différentiables de G-structures.* Note de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ est un espace fibré différentiable des fibres V_t qui sont des variétés connexes de classe C^∞. On appelle M l'espace des paramètres. Soit $\mathcal{E}$ l'espace tangent de $\mathcal{V}$ de groupe structural $GL(m, n; R)$, $m = \dim M$, $n = \dim V_t$, le sous-groupe de $GL(m+n; R)$ qui applique le sous-espace $R^n : x_{n+1} = \ldots = x_{n+m} = 0$ sur lui-même. Soit G′ un sous-groupe de Lie de $GL(m, n; R)$ dont la restriction à R^n est G. En général, G′ est le plus grand sous-groupe de $GL(m, n; R)$ dont la restriction à R^n est G.

Définition. — *Une famille différentiable de G-structures est un espace fibré différentiable* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *avec une réduction de groupe structural* $GL(m, n; R)$ *de* $\mathcal{E}$ à G′. *Chaque fibre* V_t *est munie d'une G-structure* (1) *et chaque* V_t *est appelée une déformation de* $V_{t_0} = V_0$, $t_0 \in M$.

Si $\dim V_t = 2n$ et $G' = GL(n, C; m, R)$, le groupe des matrices de forme $\begin{pmatrix} A & B \\ O & C \end{pmatrix}$ où $A \in GL(n, C)$, $C \in GL(m, R)$ et B est une (m, n)-matrice complexe, on a une famille des structures presque-complexes.

Définition. — $\pi : \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable de structures presque-produits si le fibré tangent le long des fibres de* $\mathcal{V}$ *peut être décomposé en une somme directe d'espaces fibrés différentiables sur* $\mathcal{V} : \mathcal{E}^+ = P\mathcal{E}^+ + Q\mathcal{E}^+$. *Chaque fibre est munie d'une structure presque-produit* (2).

Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille différentiable de structures presque-produits; soit $\mathcal{A}_p = \bigoplus_r \mathcal{A}_p^r$ l'algèbre extérieure associée à T_p^*, T_p l'espace tangent à p de V_t, $\mathcal{A}_p^r$ étant le sous-ensemble de degré r; un élément de $\mathcal{A}_p^r$ sera dit de type (ρ, σ), $\rho + \sigma = r > 0$, s'il appartient à

$$\mathcal{A}_p^{\rho,\sigma} = \left(\bigwedge_\rho (P\mathcal{E}_p^+)^*\right) \wedge \left(\bigwedge_\sigma (Q\mathcal{E}_p^+)^*\right).$$

Chaque forme φ de degré r se décompose : $\varphi = \sum_{r=\rho+\sigma} \pi_{\rho,\sigma}\varphi$. L'opérateur d est une antidérivation de degré 1 tel que : (i) si $\varphi \in \mathcal{A}_0$, $d\varphi$ est le gradient de φ le long des fibres de $\mathcal{V}$; (ii) $d^2 = 0$. Définissons $\partial : \mathcal{A}^r \to \mathcal{A}^{r+1}$ une antidérivation qui coïncide avec $\pi_{1,0}d$ sur $\mathcal{A}_0$ et satisfaisant $d\partial + \partial d = 0$. L'opérateur $\bar\partial$ est défini d'une façon similaire tel que $\bar\partial = \pi_{1,0}d$ sur $\mathcal{A}_0$. On a une décomposition $d = \partial + \bar\partial$, *cf.* (2).

Définition. — *Une famille différentiable de structures presque-produits* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *est intégrable si et seulement si* ∂ (*et donc* $\bar\partial$) *sont tels que* $\partial^2 = (\bar\partial^2) = 0$.

Lemme 1. — *Une famille différentiable de structures presque-produits est*

intégrable si et seulement si les champs de sous-espaces tangents de $\mathcal{V}$ défini par la décomposition de $\mathcal{E}^+$ sont intégrables.

LEMME 2. — *Si* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable de structures presque-produits intégrable, une forme ∂-fermé de type (p, q), $q > 0$, est localement ∂-exacte.*

2. Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille différentiable de structures presque-complexes; on a une structure presque-produit dans la complexification de $\mathcal{E}^+$; $\pi : \mathcal{V} \to M$ est une famille différentiable de structures complexes si et seulement si $\partial^2 = 0$.

Supposons que nous ayons une métrique quasi-hermitienne sur $\mathcal{V}$, c'est-à-dire une réduction de groupe structural $GL(n, C; m, R)$ de $\mathcal{E}$ à $U(n) \times O(m)$, *cf.* (3). On définit le produit (φ, ψ) par $(\varphi, \psi)_t = \int_M (\varphi_t, \psi_t)_t \, dM$, où $(\varphi_t, \psi_t)_t$ est le produit usuel sur V_t. Soit ϑ l'adjoint formel de $\bar\partial$: $(\bar\partial\varphi, \psi) = (\varphi, \vartheta\psi)$ et soit $\square = \bar\partial\vartheta + \vartheta\bar\partial$. Désignons par δ l'adjoint de d défini par $\delta = - \star d \star$, où l'opérateur $\star$ dépend de façon différentiable de t tel que $r_t(\star\varphi) = \star_t(r_t\varphi)$ où $\star_t$ est l'opérateur usuel sur V_t; soit $\Delta = d\delta + \delta d$.

DÉFINITION. — *Une métrique quasi hermitienne sur $\mathcal{V}$ est appelée quasi kählérienne si* $\square = \overline{\square} = 1/2\, \Delta$, *cf.* (3).

THÉORÈME 1. — *Soit* $\pi : \mathcal{V} \to M$ *une famille différentiable de structures presque-complexes; alors une structure quasi kählerienne sur $\mathcal{V}$ est intégrable.*

3. Soit $\mathcal{B} \to \mathcal{V}$ une famille différentiable d'espaces fibrés vectoriels complexes de groupe structural $GL(q, C)$ sur $\mathcal{V}$; alors la réduction de $GL(q, C)$ à $U(q)$ définit une seule connexion dont la forme de courbure est de type $(1, 1)$ le long des fibres de $\mathcal{P} \to M$, où $\mathcal{P}$ est la famille des espaces fibrés principaux associés à $\mathcal{B} \to M$. On dit qu'une famille différentiable $\mathcal{B}$ de fibrés vectoriels de groupe structural $C^\star$ sur $\mathcal{V}$ est positive si et seulement si il existe une connexion avec la forme de courbure positive (4).

Supposons que $\pi : \mathcal{V} - M$ est quasi kählérienne de fibres compactes; soit $\Omega^p(\mathcal{B})$ le faisceau des germes des $\mathcal{B}$-formes sur $\mathcal{V}$ qui sont holomorphes sur chaque fibre V_t. Alors, l'espace vectoriel $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B}))$ est isomorphe à $H^{p,q}_{\bar\partial}(\mathcal{B})$ où $H^{p,q}_{\bar\partial}(\mathcal{B})$ désigne le groupe de $\bar\partial$-cohomologie des $\mathcal{B}$-formes. Soit $H(p, q)$ l'espace des $\mathcal{B}$-formes φ de type (p, q) telles que $\bar\partial\varphi = \vartheta\varphi = 0$.

Soit γ la forme de courbure de la famille $\mathcal{B} \to \mathcal{V}$. L'opérateur $e(\gamma)$ dépend de façon différentiable de t tel que $e(\gamma)\, r_t = r_t e_t(\gamma_t)$. Désignons par Λ l'adjoint formel de $e(\gamma)$. On a les

LEMME 3. — *Une $\mathcal{B}$-forme $\varphi \in H(p, q)$ satisfait l'inégalité*

$$-(e(\gamma)\Lambda\varphi, \varphi) \geq 0.$$

THÉORÈME 2 [*cf.* (5)]. — *Si* $\mathcal{B} \to \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable posi-*

tive de fibrés vectoriels de groupe structural C^* *sur* $\mathcal{V}$, *on a* $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B})) = 0$ *pour* $p+q \geq n+1$, $n = \dim V_t$.

THÉORÈME 2'. — *Si* $\mathcal{B} \to \mathcal{V} \to M$ *est une famille différentiable négative des fibrés vectoriels de groupe structural* C^* *sur* $\mathcal{V}$, *on a* $H^q(\mathcal{V}, \Omega^p(\mathcal{B})) = 0$ *pour* $p+q \leq n-1$.

Soit $\pi : \mathcal{V} \to M$ une famille analytique complexe, les fibres étant des variétés kählériennes compactes; soit $\mathcal{V}'$ une sous-variété sans singularité de dimension $N-1$ de $\mathcal{V}$ et supposons que $\mathcal{V}'$ est un sous-espace fibré de $\mathcal{V}$. Soit $\mathcal{B}'$ le fibré induit sur $\mathcal{V}'$ et soit B_t le fibré vectoriel induit sur V_t. Désignons par $\mathcal{B}' - \mathcal{X}$ l'union $\bigcup_t (B'_t - \mathcal{X})$, où $\mathcal{X}$ est le fibré vectoriel de groupe structural C^* défini par $\mathcal{V}'$.

THÉORÈME 3. — *Soit* $\pi : \mathcal{V} - M$ *une famille analytique complexe de structures kähleriennes compactes et soit* $\mathcal{V}'$ *un sous-espace fibré, sans singularité de* $\mathcal{V}$ *de dimension* $N-1$, *où* $N = \dim \mathcal{V}$; *si* $\mathcal{B}' - \mathcal{X} = \bigcup_t (B_t - \mathcal{X})$ *est une famille différentiable négative de fibrés vectoriels de groupe structural* C^* *sur* $\mathcal{V}'$, *le diagramme*

$$\begin{array}{ccc} H^q(\Omega^p(\mathcal{B})) & \simeq & H^q(\Omega^p(\mathcal{B}')) \\ \downarrow r_t & & \downarrow r_t \\ H^q(\Omega^p(B_t)) & \simeq & H^q(\Omega^p(B'_t)) \end{array}$$

est commutatif pour $p+q \leq n-2$.

(1) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 587.
(2) D. C. SPENCER, *Lectures on functions of a complex variable*, Michigan, 1955, p. 15-43.
(3) K. KODAIRA et D. C. SPENCER, *Ann. Math.*, 1958, p. 328-466.
(4) K. KODAIRA et D. C. SPENCER, *Algebraic Geometry and Topology*, Princeton University Press, 1957, p. 139-150.
(5) Y. AKIZUKI et S. NAKANO, *Proc. Jap. Acad.*, 30, 1954, p. 266-272.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Tendance vers le caractère gaussien par filtrage sélectif.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie sous quelles conditions une fonction aléatoire stationnaire filtrée de façon de plus en plus sélective autour d'une fréquence quelconque peut tendre vers le caractère gaussien.

1. Introduction. — On a étudié les propriétés de certaines fonctions aléatoires stationnaires $X(t)$ intégrées pendant un temps très long [1]. En particulier, si $X(t)$ est telle que $X(t_1)$ et $X(t_2)$ sont indépendants pour $|t_1 - t_2| > \tau$, la loi de $Y(t, T) = \frac{1}{\sqrt{T}} \int_t^{t+T} \{X(\theta) - E[X]\}\, d\theta$ tend à être gaussienne pour $T \to \infty$. Remarquant qu'une intégration pendant un temps très long équivaut à un filtrage très sélectif *autour de la fréquence nulle*, il m'a paru intéressant d'étudier ce problème dans l'espace des fréquences et de déterminer sous quelles conditions une fonction aléatoire fortement filtrée *autour d'une fréquence quelconque* peut tendre à la limite vers le caractère gaussien.

2. Propriétés caractéristiques des fonctions aléatoires stationnaires gaussiennes. — Les fonctions aléatoires $X(t)$ gaussiennes, réelles et centrées peuvent être caractérisées par la propriété suivante : quels que soient k et les t_i :

$$(2.1)\quad \begin{cases} E[X(t_1)\,X(t_2)\,\ldots\,X(t_{2k-1})] = 0, \\ E[X(t_1)\,X(t_2)\,\ldots\,X(t_{2k})] = \sum \prod_\alpha E[X(t_{i_\alpha})\,X(t_{j_\alpha})], \end{cases}$$

où $\sum$ est la somme des $(2k)!/2^k k!$ termes du type $\prod_\alpha E[X(t_{i_\alpha})\,X(t_{j_\alpha})]$ provenant du groupement des $2k$ t_i en k groupes de deux, deux termes ne différant que par l'ordre des t_i dans les groupes ou par l'ordre des groupes dans le groupement n'étant pas distingués. Sous des conditions très générales [$X(t)$ totalement stationnaire de tous ordres de la classe $\Phi(\infty)$ [2]], (2.1) donne, après transposition dans l'espace des fréquences :

$$(2.2)\quad \begin{cases} E[dx(\nu_1)\,\ldots\,dx(\nu_{2k-1})] = 0, \\ E[dx(\nu_1)\,\ldots\,dx(\nu_{2k})] = \sum \prod_\alpha E[dx(\nu_{i_\alpha})\,dx(\nu_{j_\alpha})], \end{cases}$$

$X(t)$ étant stationnaire, $E[dx(\nu_{i_\alpha})\,dx(\nu_{j_\alpha})]$ est nul sauf pour $\nu_{i_\alpha} + \nu_{j_\alpha} = 0$; il vaut alors $dF(\nu_\alpha)$, où $dF(\nu_\alpha)$ est la contribution à $E[X^2]$ de la bande spectrale ν_α, $\nu_\alpha + d\nu_\alpha$.

J'appellerai *multiplicités gaussiennes* de l'espace E_{2k} les $(2k)!/2^k k!$ multiplicités du type $\nu_{i_1} + \nu_{j_1} = 0, \ldots, \nu_{i_k} + \nu_{j_k} = 0$.

THÉORÈME. — *Pour que* $X(t)$ *totalement stationnaire de tous ordres de la classe* $\Phi(\infty)$ *soit gaussienne, il faut et il suffit que, quel que soit* k, *l'élément différentiel* $E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_{2k-1})]$ *soit identiquement nul et que l'élément différentiel* $E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_{2k})]$ *soit uniquement distribué sur les multiplicités gaussiennes de* E_{2k} *avec, sur ces multiplicités, une densité du type* $\prod_\alpha dF(\nu_\alpha)$. (*Nous dirons alors que cette densité est gaussienne*).

3. ASPECT LIMITE DU FILTRAGE SÉLECTIF. — 1° L'exemple le plus simple de filtre sélectif est le filtre de « gain rectangulaire » isolant deux bandes symétriques parfaitement délimitées centrées sur $+\nu_0$ et $-\nu_0$. Les résultats qui suivent sont établis pour une famille plus générale de filtres $\mathcal{F}_\lambda$ à réponse percussionnelle réelle. Ils dépendent d'un paramètre λ caractérisant la largeur de bande filtrée et sont tels que $|G(\pm\nu_0; \lambda)| = 1$, que les intégrales respectives $\Delta\nu(\lambda)$ et $\Delta f(\lambda)$ de $|G(\nu;\lambda)|^2$ et $|G(\nu;\lambda)|$, de $-\infty$ à $+\infty$, existent et qu'il y ait un nombre k indépendant de λ satisfaisant, quel que soit λ, à $\Delta f(\lambda) < k\,\Delta\nu(\lambda)$. Le filtrage étant de plus en plus sélectif autour de $\pm\nu_0$, on suppose que $\Delta\nu(\lambda) \to 0$ pour $\lambda \to \lambda_0$.

2° Soit $Y_\lambda(t)$ la filtrée de $X(t)$ dans $\mathcal{F}_\lambda$, et $Z_\lambda(t) = 1/\sqrt{\Delta\nu(\lambda)}\, Y_\lambda(t)$. En admettant que $X(t)$ possède une densité spectrale $A(\nu)$ $[dF(\nu) = A(\nu)d\nu]$, on a, sous des conditions très générales de régularité :

$$\lim_{\lambda \to \lambda_0} E[Z_\lambda(t_i)\, Z_\lambda(t_j)] = A(\nu_0)\cos 2\pi\nu_0(t_i - t_j) = r_{ij}.$$

3° Naturellement, $Z_\lambda(t)$ n'a pas de limite en moyenne quadratique quand $\lambda \to \lambda_0$.

4° THÉORÈME. — $X(t)$ *étant totalement stationnaire de tous ordres de la classe* $\Phi(\infty)$, *une condition suffisante pour que les moments de* $Z_\lambda(t)$ *tendent vers les moments gaussiens définis par les* r_{ij} *est que l'ensemble des deux conditions suivantes soient remplies :*

a. l'élément différentiel $dm^n = E[dx(\nu_1) \ldots dx(\nu_n)]$ *est distribué avec une densité finie, soit sur la « multiplicité stationnaire » de* E_n $(\nu_1 + \ldots + \nu_n = 0)$, *soit sur des sous-multiplicités* S *de celle-ci définies par des systèmes d'équations du type* $\sum_\alpha \nu_i = 0$ *où chaque* $\sum_\alpha$ *porte sur un sous-ensemble* α *de* ν_i *distincts, tout* ν_i *étant compris dans un sous-ensemble* α *et dans un seul;*

b. la densité est gaussienne sur les multiplicités gaussiennes.

On peut en effet écrire :

$$E[Z_\lambda(t_1)\ldots Z_\lambda(t_n)] = \frac{1}{[\Delta\nu(\lambda)]^{\frac{n}{2}}} \int\cdots\int G(\nu_1;\lambda)\ldots G(\nu_n;\lambda)\, dm^n\, e^{2\pi i \sum \nu_i t_i}.$$

Pour n impair, cette expression tend vers zéro si $\lambda \to \lambda_0$.

Pour n pair, elle tend vers $\sum \prod_{\alpha} r_{i_\alpha j_\alpha}$ qui représente un moment gaussien défini par les r_{ij}.

5° *Remarque.* — Une condition évidemment *nécessaire* pour que les moments de $Z_\lambda(t)$ tendent vers des moments gaussiens quand $\lambda \to \lambda_0$ est que l'élément dm^{2k} possède une densité gaussienne sur les multiplicités gaussiennes de E_{2k}. On écrira alors $dm^{2k} = dm_g^{2k} + dm_s^{2k}$, dm_g^{2k} représentant la distribution sur les multiplicités gaussiennes et dm_s^{2k} celle sur la multiplicité stationnaire de E_{2k} ou sur ses sous-multiplicités S à l'exception des gaussiennes. Ceci revient à dire qu'il est nécessaire qu'on ait

$$E[X(t_1)\ldots X(t_{2k})] = \sum \prod_{\alpha} E[X(t_{i_\alpha})\,X(t_{j_\alpha})] + \varphi[t_2 - t_1, \ldots, t_{2k} - t_1],$$

φ étant une fonction dont la transformée de Fourier n'est pas distribuée sur les multiplicités gaussiennes de E_{2k} et qui est pourvue d'une densité sur les sous-multiplicités S non gaussiennes.

6° *Exemples.* — La fonction dérivée d'un processus de Poisson étudiée dans une précédente Note (3) ne satisfait pas à la condition nécessaire. Par contre, celle obtenue par élévation au carré d'une fonction aléatoire stationnaire gaussienne, puis élimination de la composante continue vérifie la condition suffisante de tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif. Ce résultat a déjà été indiqué avec moins de généralité (4).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) A. Blanc-Lapierre, *Sur certaines fonctions aléatoires stationnaires, Thèses de Doctorat*, Masson, Paris, 1945, p. 39; A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 170.

(2) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 365.

(3) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2280.

(4) M. Kac et A. J. F. Siegert, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 383.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Seconde approximation de la perturbation d'amplitude d'un oscillateur quasi linéaire.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai examiné une importante application de la seconde approximation de la perturbation de *période* d'un oscillateur quasi linéaire. Je me propose dans la présente Note d'établir l'expression de la seconde approximation de la perturbation d'*amplitude* et d'indiquer finalement les résultats de quelques applications immédiates.

1. Considérons un oscillateur *linéaire* de degré de liberté θ, de coefficient d'inertie A, abandonné sans vitesse avec l'élongation positive y au temps $t=0$. L'élongation et la vitesse sont données par

$$\theta_0 = y\cos\alpha, \qquad \theta'_0 = -\omega y \sin\alpha, \qquad \alpha = \omega t. \tag{1}$$

Si l'oscillateur précédent est soumis en outre à la *force perturbatrice* : $\lambda A \omega^2 f(\theta, \theta')$ (λ, facteur constant positif qui jouera le rôle d'infiniment petit principal) son mouvement est régi par l'équation différentielle

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega^2 f(\theta, \theta'), \tag{2}$$

dont la solution la plus générale est de la forme

$$\theta = Y\cos\varphi, \qquad \theta' = -\omega Y \sin\varphi, \qquad \varphi = \alpha + x, \tag{3}$$

Y et x étant des fonctions déterminées de t à variation lente.

La méthode classique de la *variation des constantes* conduit au système différentiel, équivalent à (2) :

$$\left\{\begin{aligned} Y(t) - y &= -\lambda\omega\int_0^t f(\theta, \theta')\sin\varphi\, dt, \\ x(t) &= -\lambda\omega\int_0^t \frac{f(\theta, \theta')}{Y}\cos\varphi\, dt. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

En *première approximation* les perturbations d'amplitude et de phase après une période complète sont données par

$$\left\{\begin{aligned} \Delta y_1 = Y_1 - y &= -\lambda\int_0^{2\pi} f(\theta_0, \theta'_0)\sin\alpha\, d\alpha + O(\lambda^2), \\ x_1 &= -\frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi} f(\theta_0, \theta'_0)\cos\alpha\, d\alpha + O(\lambda^2). \end{aligned}\right. \tag{5}$$

L'élongation et la vitesse sont d'après (3) définies par

$$\theta_1 = Y_1\cos\varphi_1, \qquad \theta'_1 = -\omega Y_1\sin\varphi_1, \qquad \varphi_1 = \alpha + x_1, \tag{6}$$

où Y_1 et x_1 sont données par (5).

La perturbation d'amplitude Δy_1 se déduit d'ailleurs immédiatement du théorème de l'énergie cinétique.

2. *En seconde approximation* on a pour la perturbation d'amplitude :

$$\Delta y_2 = -\lambda(I_1 - I_2) + O(\lambda^3), \tag{7}$$

avec

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \Phi(\alpha)\, d\alpha, \qquad I_2 = \int_{2\pi - x_1}^{2\pi} \Phi(\alpha)\, d\alpha \qquad \text{et} \qquad \Phi(\alpha) = f(\theta_1, \theta'_1) \sin\alpha. \tag{8}$$

Les termes de I_1 et I_2 en λ^2 (ou d'ordre supérieur) devront naturellement être négligés car leur participation dans Δy_2 est du même ordre de grandeur que l'erreur systématique correspondant à la présente approximation [2].

En développant $f(\theta_1, \theta'_1)$ suivant la formule de Taylor on montre d'une part, que $I_2 = O(\lambda^2)$ et, d'autre part, que

$$\Phi(\alpha) = F(\alpha)\sin\alpha + \frac{1}{y}\frac{d}{d\alpha}[F(\alpha)(y x_1 \sin\alpha - \Delta y_1 \cos\alpha)] \\ - F(\alpha)\frac{\Delta y_1}{y}\sin\alpha - \Delta y_1 \omega \frac{\partial}{\partial\theta'}[F(\alpha)] + O(\lambda^2),$$

avec

$$F(\alpha) = f(\theta_0, \theta'_0). \tag{9}$$

On en déduit, en portant dans (7) :

$$\Delta y_2 = -\lambda \int_0^{2\pi} F(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha + \frac{\lambda}{y}\Delta y_1 F(2\pi) \\ + \frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi} \Delta y_1 \left[F(\alpha)\sin\alpha + y\omega\frac{\partial}{\partial\theta'}[F(\alpha)]\right] d\alpha + O(\lambda^3). \tag{10}$$

Le premier terme du second membre correspond à la première approximation, quant au troisième terme il peut se mettre sous la forme d'une intégrale double en remplaçant, d'après la première équation (4) Δy par $-\lambda \int_0^{\alpha} F(\alpha)\, \sin\alpha\, d\alpha$. Finalement la *seconde approximation de la perturbation d'amplitude* est

$$\Delta y_2 = \Delta y_1 \left[1 + \frac{\lambda}{y} F(2\pi)\right] - \lambda^2 \frac{L}{y} + O(\lambda^3), \tag{11}$$

où Δy_1 est donné par (5) et où l'on a posé

$$L = \int_0^{2\pi} \left[F(\alpha)\sin\alpha + y\omega\frac{\partial}{\partial\theta'}F(\alpha)\right] H(\alpha)\, d\alpha, \qquad \text{avec} \qquad H(\alpha) = \int_0^{\alpha} F(\alpha')\sin\alpha'\, d\alpha'.$$

3. *Applications.* — Pour l'*oscillateur à relaxation* régi par l'équation différentielle $\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega\theta'(1 - \theta^2)$, on trouve aisément, en appliquant (11)

$$\Delta y_2 = \lambda\pi y\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left[1 + \lambda\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{3}{4}y^2\right)\right] + O(\lambda^3).$$

On en déduit la *loi de variation des amplitudes successives* qui permet d'étudier le *régime transitoire* qui conduit d'une amplitude initiale quel-

conque au régime entretenu

$$y_n = y\left\{1 + n\lambda\pi\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left[1 + n\lambda\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{3}{4}y^2\right)\right]\right\} + O(\lambda^3),$$

y_n étant l'amplitude à la fin de la $n^{\text{ième}}$ période. Cette formule n'est évidemment valable que tant que le produit $n\lambda\pi$ reste petit vis-à-vis de l'unité.

En appliquant enfin la formule (11) à un *couple perturbateur fonction impaire de la vitesse* tel que $\lambda\, A\, b\, \theta'^{2q+1}$, on trouve pour la perturbation relative d'amplitude

$$\frac{\Delta y_2}{y} = C^q_{2q+1}\pi\lambda b\left(\frac{y}{2}\right)^{2q}\omega^{2q-1} + \frac{2q+1}{2}\left[C^q_{2q+1}\pi\lambda b\left(\frac{y}{2}\right)^{2q}\omega^{2q-1}\right]^2 + O(\lambda^3),$$

qui se vérifie immédiatement dans le cas particulier du frottement visqueux ($q = 0$).

(*) Séance du 8 février 1960.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1169.
(2) E. Picard, *Traité d'Analyse*, III, chap. 5, p. 88, Gauthier-Villars, Paris.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Hypothèses sur le mécanisme de développement des bandes de Piobert-Lüders.* Note de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. René Perrin.

Le développement des bandes de Piobert-Lüders, conduisant à l'apparition d'un palier sur les courbes de traction du fer et des aciers doux, est considéré comme lié à une instabilité géométrique, due à la rotation de chaque grain cristallin au cours de la déformation par glissement. Cette hypothèse conduit à une relation donnant la longueur du palier en fonction de la limite élastique.

Dans les monocristaux de fer, le glissement a toujours lieu dans une direction $\langle 111 \rangle$ de la structure cubique centrée, mais sur une surface qui n'est pas définie cristallographiquement : les lignes de glissement sinueuses correspondent à une surface oscillant autour du plan dans lequel la cission est maximale ([1]). La cission τ créant le glissement ne dépend alors de l'effort de traction appliquée σ que par l'angle λ entre l'axe de traction et la direction $\langle 111 \rangle$ la mieux favorisée : $\tau = (1/2)\sigma \sin 2\lambda$.

La rotation d'un cristal, au cours d'un allongement $d\varepsilon$, entraîne une diminution de cet angle λ : $d\lambda = -d\varepsilon \operatorname{tg} \lambda$, et, si l'angle initial λ_0 est supérieur à 45°, le rapport τ/σ croît rapidement au début de la déformation. La courbe de traction du cristal présente alors une inflexion ressemblant à un palier; ce phénomène disparaît et la courbe reprend une allure normale, si elle est traduite en coordonnées cission-cisaillement dans la direction de glissement ([1]).

Dans le cas des polycristaux, il devrait se développer dans chaque grain cinq systèmes de glissement simultanés pour satisfaire les compatibilités de déformation des grains voisins. En réalité, dans le choix des paramètres figure l'orientation moyenne des surfaces de glissement et l'amplitude du glissement suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Une famille de lignes de glissement pouvant donc satisfaire deux conditions, on devrait voir se développer en moyenne, dans chaque grain, deux à trois systèmes de glissement. Pratiquement, on en observe beaucoup moins ([2]) et, ceci étant vraisemblablement un effet des atomes étrangers en insertion, chaque grain se déforme principalement par glissement sur une famille de surfaces contenant la même direction de glissement, les déformations imposées par la continuité aux joints se localisant tout près de ceux-ci, dans une zone où la distorsion est très forte.

Les bandes de Piobert qui se développent dans une éprouvette de traction correspondent généralement à un cisaillement simple ([3]); le décalage d'une ligne tracée, avant déformation, sur la surface d'une éprouvette (*fig.* 1) rend exactement compte de l'allongement. Si l'on suppose donc qu'un seul système de glissement intervienne par grain, on peut admettre que la déformation d'ensemble résulte de glissements cheminant dans chaque cristal suivant une direction $\langle 111 \rangle$. L'angle entre l'axe

de traction et la direction ⟨ 111 ⟩ la mieux favorisée, pour des cristaux présentant toutes les orientations possibles, a la valeur moyenne calculée : $\lambda_m = 50°,8$ et cet angle doit correspondre à l'inclinaison d'une bande de

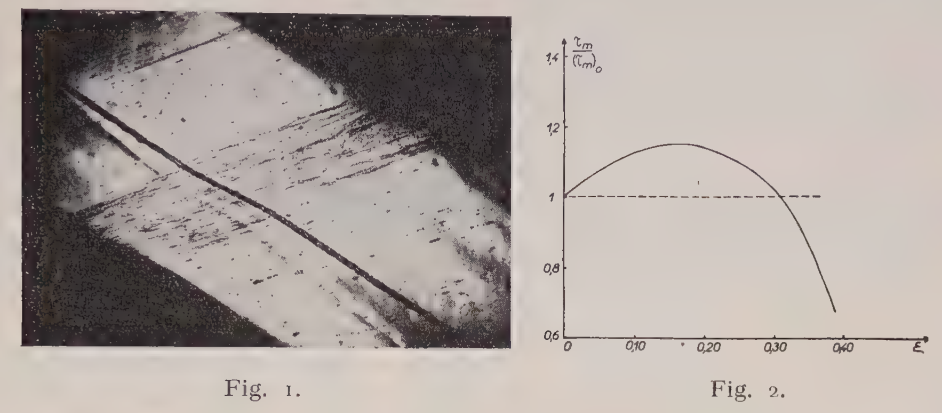


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cisaillement dans une bande de Piobert-Lüders (G × 16).

Fig. 2. — Variation de la cission effective moyenne en fonction de l'allongement.

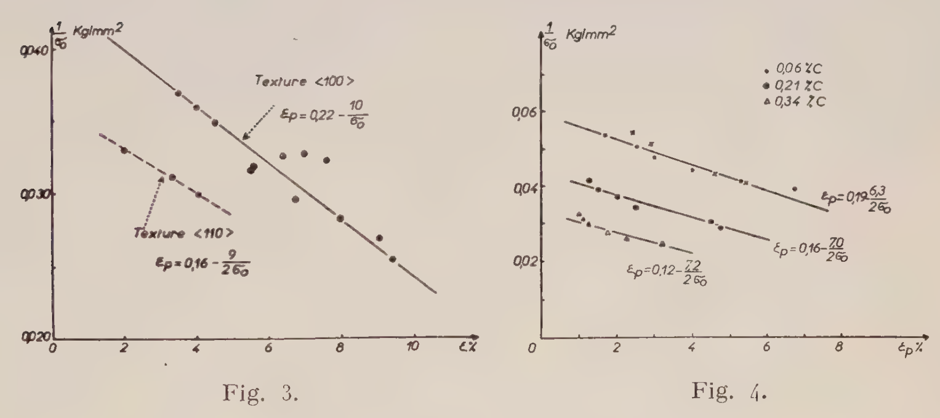


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la longueur du palier en fonction de la limite élastique et de la texture.

Fig. 4. — Variation de la longueur du palier; essais de Winlock ([6]).

Piobert sur l'axe. Effectivement, les bandes ne font avec l'axe ni un angle de 45°, correspondant à la cission maximale, ni un angle de 55°, correspondant à la direction de dilatation nulle, mais, d'après les divers expérimentateurs, un angle compris entre 48 et 52°.

Dans un polycristal équiaxe, il y aura donc en moyenne, par suite du phénomène de rotation accompagnant le glissement, un effet d'augmentation de cission effective pour un même effort de traction et l'on peut calculer la valeur moyenne de τ/σ pour toutes les orientations de l'espace, en fonction de l'allongement : la courbe (*fig.* 2) présente un maximum. Si la consolidation des cristaux, qui est faible ([1]), ne compense pas cet

adoucissement apparent du métal, une déformation finie pourra se développer, sans augmentation de contrainte extérieure. On calcule ainsi une relation donnant la longueur du palier ε_p des courbes de traction, en fonction de la limite élastique σ_0 et du taux moyen de consolidation des cristaux $(d\tau/d\gamma)$. Pour $\varepsilon_p < 8\ \%$, cette relation peut s'écrire

$$\varepsilon_p = 0,21 - \frac{1}{2\sigma_0}\left(\frac{d\tau}{d\gamma}\right).$$

La relation n'est plus linéaire pour $\varepsilon_p > 8\ \%$ et les plus grands paliers qu'on puisse atteindre sont, théoriquement, $(\varepsilon_p)_{max} = 0,17$, soit 17 % [4].

L'influence de la limite élastique, qu'on peut faire varier notablement avec la grosseur du grain ou la vitesse de traction, est représentée sur la figure 3, relative à un acier extra-doux. Des éprouvettes prélevées dans une tôle, à 45° de la direction de laminage, avaient une orientation préférentielle ⟨100⟩ ($\lambda_0 > 45°$), ce qui conduit à des coefficients légèrement plus forts. Mais les éprouvettes prélevées dans le sens du laminage, donc de texture ⟨110⟩ ($\lambda_0 < 45°$), ont des paliers plus courts. Ces deux séries de points encadrent la courbe théorique [5]. D'autre part, le palier doit disparaître si la limite élastique est trop basse, ce qui est le cas d'échantillons décarburés ou à gros grains [2]; l'effet géométrique est, en effet, proportionnel à σ_0, tandis que la consolidation reste constante.

La figure 4 représente la traduction de résultats de Winlock [6] en coordonnées $1/\sigma_0$ et ε_p : les points relatifs à ces essais à diverses vitesses se placent sur des droites; pour les alliages fer-carbone, le décalage des courbes vers le bas correspond à la diminution de proportion de ferrite, la déformation n'intervenant pas dans la perlite. D'autres résultats [7] peuvent être interprétés par nos hypothèses.

Nous pouvons donc conclure que le développement des bandes de Piobert-Lüders est un phénomène d'instabilité limitée, dû à la rotation des grains au cours de la déformation, donc en relation avec la structure cristalline du métal; le palier des courbes de traction s'observe d'ailleurs sur les autres métaux cubiques centrés. Dans ces conditions, le rôle des impuretés serait seulement d'augmenter la limite élastique, ce qui occasionne éventuellement une chute de tension, mais serait sans rapport avec l'amplitude de la déformation hétérogène.

(1) B. Jaoul et D. Gonzalès, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1932.

(2) B. Jaoul et D. Gonzalès, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 972.

(3) E. W. Fell, *J. Iron and Steel Inst.*, 132, 1935, p. 75.

(4) Nous avons obtenu, dans des conditions particulières de vitesse et de grosseur de grain, des paliers de 14 %.

(5) Les valeurs de taux de consolidation indiquées sur les figures 3 et 4 sont du même ordre que celles que nous avions obtenues par traction de monocristaux [1].

(6) J. Winlock, *J. Metal*, 5, 1953, p. 797.

(7) J. B. Lean, J. Plateau et C. Crussard, *Rev. Metall.*, 56, 1959, p. 427.

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Mesure du coefficient de photoélasticité du germanium.* Note (*) de MM. **Charles Grandjean** et **François Desvignes**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Description d'un montage utilisé pour l'étude des propriétés optiques du silicium et du germanium. Mesure du coefficient de photoélasticité du germanium (0,28 ± 0,03) et du silicium (1,97 ± 0,05).

L'étude des propriétés optiques du germanium se heurte à une difficulté importante : le récepteur utilisé doit être sensible à la lumière infrarouge de longueur d'onde supérieure au seuil de ce matériau, soit 1,9 μ pour un

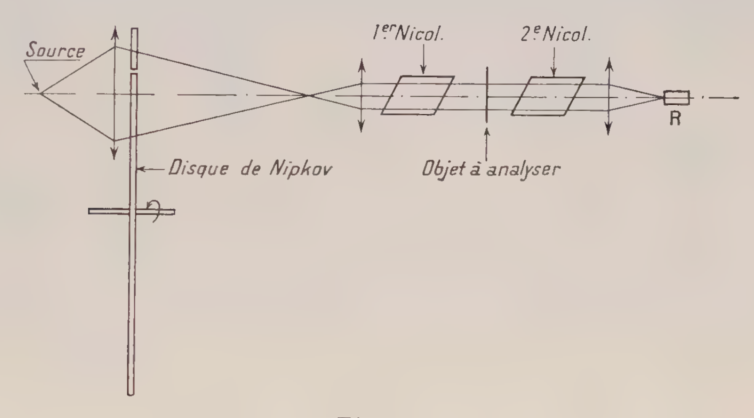


Fig. 1.

échantillon épais. Pour le silicium, ce seuil n'étant que 1,1 μ, il est possible d'utiliser un tube transformateur d'image ([1]) ou une chaîne de télévision équipée d'un vidicon infrarouge sensible jusqu'à 1,8 μ. Il n'existe rien de semblable pour le germanium. Nous avons étudié un appareillage à basse définition (32 lignes), dont la figure 1 donne le schéma de principe, qui permet d'examiner par transparence, en lumière polarisée, un échantillon épais de germanium (jusqu'à plusieurs centimètres d'épaisseur) ou, *a fortiori*, de silicium. L'analyse est effectuée par un disque de Nipkov percé de 32 trous en spirale et le récepteur R que nous avons adopté est une cellule au sulfure de plomb sensible jusqu'à 2,8 μ. Le signal fourni par cette cellule est amplifié afin de pouvoir moduler le wehnelt d'un oscillographe. Une synchronisation appropriée du balayage permet d'observer l'image de l'échantillon sur l'écran de cet oscillographe.

Outre les applications à l'étude des tensions internes dans les transistors, ce dispositif permet la mesure du coefficient de photoélasticité du silicium et du germanium. En ce qui concerne le silicium, la mesure a été faite par S. Prussin et A. Stevenson ([2]). En utilisant l'appareil que schématise la figure 2, on soumet un barreau de silicium à une flexion plane; la fibre

neutre n'est soumise à aucune tension, tandis que dans les fibres extérieures situées à la distance b de la fibre neutre, s'exerce la tension :

$$\mathrm{N} = \frac{3}{4}\,\frac{\mathrm{F}(\mathrm{L}-l)}{ab^2}. \tag{1}$$

où a est l'épaisseur du barreau dans le sens z de la propagation de la lumière (Oz perpendiculaire au plan de la figure 2), F/2 est la force qu'exerce

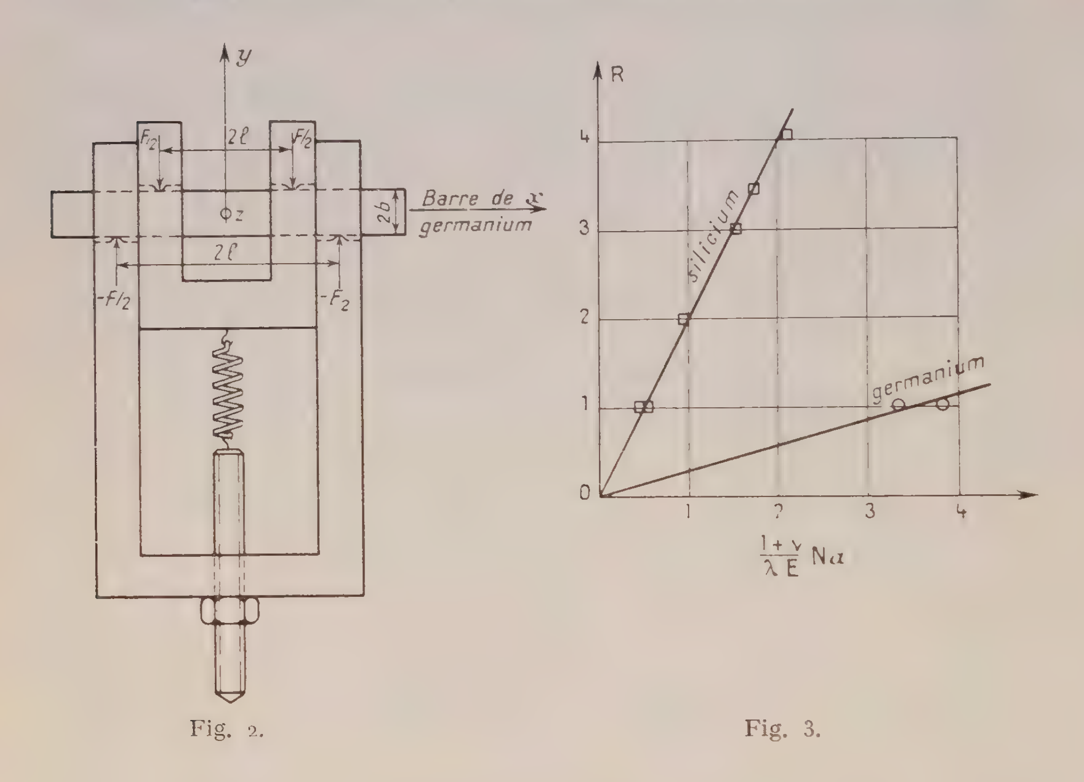


Fig. 2.

Fig. 3.

chacun des couteaux séparés respectivement par les distances 2L et 2l.

La variation d'indice est proportionnelle à la déformation

$$\delta n = k\left(\frac{\delta x}{x} - \frac{\delta y}{y}\right), \tag{2}$$

k étant le coefficient de photoélasticité qu'on cherche à mesurer.

Le retard en longueurs d'onde dans les fibres extérieures est donné par

$$\mathrm{R} = \frac{3}{4}\,\frac{k}{\lambda}\,\frac{1+\nu}{\mathrm{E}}\,\frac{\mathrm{F}(\mathrm{L}-l)}{b^2} = \frac{k}{\lambda}\,\frac{1+\nu}{\mathrm{E}}\,\mathrm{N}a. \tag{3}$$

E étant le module d'Young et ν le module de Poisson. On peut calculer E et ν pour une orientation donnée à partir des constantes élastiques par un calcul tensoriel assez simple. On utilise, pour avoir une lumière à peu près monochromatique dans le cas du silicium, une cuve à eau qui coupe les longueurs d'onde supérieures à 1,3 μ.

La mesure de R, c'est-à-dire du nombre de franges, et de F, permet de

calculer k. Pour le silicium, on a trouvé

$$k = 1,97 \pm 0,05.$$

La valeur donnée dans [2] est $k = 2,0$. Il y a bon accord également avec la valeur trouvée par J. Hornstra et P. Penning [3].

Nous avons utilisé le même montage (*fig.* 1) pour le germanium avec, cette fois-ci, comme filtre passe-bas, une lame de plexiglass qui ne laisse pratiquement passer que les longueurs d'onde inférieures à 2,2 μ. On a trouvé

$$k = 0,28 \pm 0,03.$$

Ces résultats sont groupés sur la figure 3.

En augmentant F jusqu'à la rupture, on peut en déduire la résistance à la traction : on a trouvé pour deux monocristaux de germanium d'orientation [100] :

$$N_{max} = 700 \text{ à } 1100 \text{ kg/cm}^2.$$

Cette faible valeur de k et cette limite de traction expliquent pourquoi on ne voit pratiquement pas les tensions dans un transistor au germanium par observation en lumière polarisée : pour une épaisseur a de quelques centaines de microns, on atteint la traction de rupture avant que la lumière soit dépolarisée de façon appréciable; en effet, pour avoir un retard de $\lambda/2$, il faut, d'après la formule (3), une épaisseur d'environ 4 mm en prenant $N_{max} = 700 \text{ kg/cm}^2$.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) A. Besse et F. Desvignes, *Revue d'Optique*, 38, n° 7, 1959, p. 344-348.

(2) S. Prussin et A. Stevenson, *J. A. P.*, 30, n° 3, 1959, p. 452.

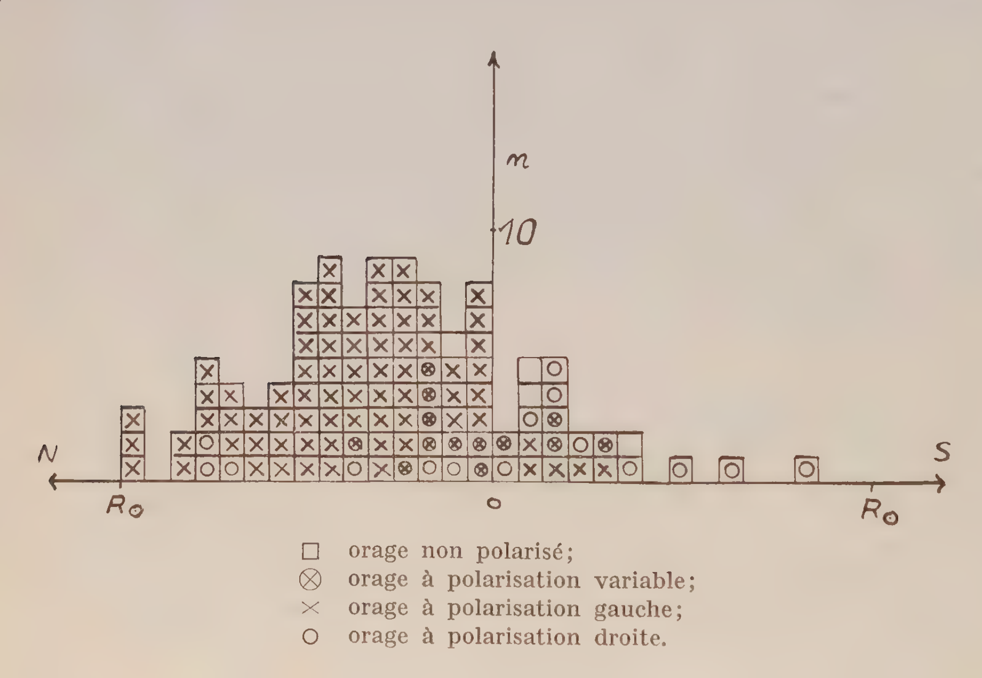
(3) J. Hornstra et P. Penning, *Philips Research Reports*, 14, 1959, p. 237-249.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées, Paris.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Relation entre la position et le sens de polarisation des orages radioélectriques solaires.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Malinge**, présentée par M. André Danjon.

En comparant les positions des centres d'orages radioélectriques solaires et leur sens de polarisation, on montre que le rayonnement des orages a un sens de polarisation privilégié dans chaque hémisphère.

La branche Nord-Sud du grand interféromètre de Nançay [1] complète depuis mars 1959 les observations solaires effectuées avec la branche Est-Ouest [2]. L'ensemble nous permet de déterminer les coordonnées horaires des centres d'orage radioélectriques sur 169 MHz chaque jour, pendant 45 minutes encadrant le midi vrai.



□ orage non polarisé;
⊗ orage à polarisation variable;
× orage à polarisation gauche;
○ orage à polarisation droite.

L'objet de cette Note est d'étudier le sens de polarisation du rayonnement de ces orages en fonction de leur position sur le disque solaire.

On sait que le rayonnement provenant des orages solaires est la plupart du temps fortement polarisé circulairement. Pour un même orage, le sens de polarisation reste généralement constant et il est très souvent le même pour le continuum et les sursauts de type I. Les centres d'orage sont généralement localisés au voisinage des grosses taches observées optiquement.

Les mesures de polarisation que nous avons utilisées ont été effectuées à la Station de Néra (Hollande) sur 200 MHz [7]. Pour nous assurer que ces données sur la polarisation et nos mesures interférométriques intéressaient la même région active, nous avons comparé, dans la mesure du

possible, la position dans la direction Est-Ouest, pour un même jour, des centres radio observés sur 169 MHz avec celle des centres enregistrés sur 255 MHz ([7]) également par la Station de Néra. La plupart du temps la correspondance est bonne. Cependant nous avons éliminé quelques cas où les distances des sources d'émission sur les deux fréquences différaient de plus de 8 minutes d'arc.

Sur la figure 1, nous avons indiqué le sens de polarisation du continuum de chaque centre d'orage en fonction de la distance au diamètre horizontal du disque solaire porté en abscisse. Cette distance est déterminée avec une précision qui dépend principalement de la branche Nord-Sud. Elle varie entre 2 et 3 minutes d'arc.

On remarque que le diamètre horizontal divise le Soleil en deux régions pour chacune desquelles le rayonnement des centres d'orage a un sens privilégié. La majorité des orages polarisés à droite ([8]) se trouvent dans l'hémisphère nord et inversement la plupart des orages à polarisation gauche sont dans l'hémisphère sud. Les orages à polarisation variable se trouvent près de l'équateur. Plus exactement sur 85 orages situés dans l'hémisphère nord, 69 ont une polarisation gauche, 6 ont une polarisation droite, 9 une polarisation variable, 1 n'est pas polarisé. Pour 21 orages situés dans l'hémisphère sud, 9 ont une polarisation droite, 5 une polarisation gauche, 4 une polarisation variable, 3 ne sont pas polarisés.

Le nombre beaucoup plus important de centres localisés au Nord que celui des centres localisés au Sud est en accord avec la prépondérance de l'activité optique de l'hémisphère nord par rapport à celle de l'hémisphère sud pendant la période considérée.

Il est très probable que, dans quelques cas, plusieurs centres d'orages soient à rattacher à la même région optique, mais ces résultats ne reposent que sur les observations radioélectriques et sont indépendants des centres optiques auxquels on peut rattacher les centres radio. En fait il est souvent difficile de rattacher sans ambiguïté un centre radio à un centre optique parce que ceux-ci ne sont pas en général situés à la verticale des centres optiques.

Cependant en supposant que seules les taches les plus grosses sont capables de produire des régions radioémissives, on peut sans trop d'ambiguïté déterminer l'hémisphère de la tache optique reliée au centre d'orage. De cette façon, nous avons dans la plupart des cas relié les orages nord à des taches du même hémisphère et réciproquement.

Les orages dont le sens de polarisation est inverse de la normale peuvent être rattachés à sept taches distinctes. En utilisant des données du mont Wilson ([7]), nous avons pu constater que pour deux d'entre elles, la tache de queue avait une importance à peu près égale à la tache de tête.

Les 13 orages dont le sens de polarisation est variable sont liés à peu près également à des taches Nord et Sud.

Bien que la figure 1 indique que les orages à polarisation variable sont

situés au voisinage de l'équateur du Soleil, les taches qui leur sont rattachées ne sont pas spécialement de basse latitude. Mais nous avons constaté que huit d'entre eux correspondent à des jours où il existait à la fois deux centres radio dans la couronne.

Pour expliquer la polarisation des orages radioélectriques, il faut admettre l'existence d'un champ magnétique à l'altitude de la région où ils prennent naissance; le sens de polarisation est imposé par le sens du champ magnétique.

Des mesures de polarisation ont déjà été effectuées sur 97 MHz lors du précédent cycle d'activité solaire en 1950 par R. Payne-Scott et A. G. Little [6] : ils ont observé pour chaque hémisphère un sens de polarisation privilégié inverse de celui que nous trouvons. On pourrait penser à rattacher cette inversion du sens de polarisation des orages à l'inversion du champ magnétique général du Soleil. On sait que le sens de ce dernier s'est inversé en 1958 et il semble d'après les mesures de Thiessen [3] et Babcock [4], [5] que son sens soit resté le même entre 1947 et 1958.

Toutefois, il paraît plus vraisemblable de relier la polarisation des orages au champ magnétique des taches. On sait que la configuration du champ magnétique dans les centres d'activité est la même pour tous les centres d'activité d'un même hémisphère. La tache de tête plus étendue a le champ magnétique le plus intense, sa polarité est opposée dans les deux hémisphères et change à chaque cycle d'activité. On pourrait ainsi expliquer la polarisation des orages de bruit dans les deux hémisphères et son changement entre 1951 et 1959.

Si cette interprétation est correcte, nos résultats se trouvent confirmer ceux de R. Payne-Scott et A. G. Little [6]. On peut noter que la polarisation du rayonnement des orages correspond à l'*onde ordinaire* de la théorie magnétoionique associée au champ magnétique de la tache de tête des groupes bipolaires.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) E. J. Blum, A. Boischot et M. Ginat, *Ann. d'Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(2) A.-M. Malinge, E.-J. Blum, M. Ginat et M. Parise, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2009.

(3) G. Thiessen, *Nature*, 169, 1952, p. 147.

(4) H. W. Babcock et H. D. Babcock, *Ap. J.*, 121, 1955, p. 349.

(5) H. D. Babcock, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 364.

(6) R. Payne-Scott et A. G. Little, *Austr. J.*, 4, 1951, p. 508.

(7) Les mesures de polarisation sur 200 MHz et les mesures interférométriques sur 255 MHz effectuées à Néra sont publiées dans *Solar Geophysical Data*. Les données sur les champs magnétiques des taches optiques nous ont été communiquées par H. D. Babcock (Mount Wilson).

(8) On rappelle que la définition des sens de polarisation d'une onde utilisée ici est la définition utilisée en radioélectricité qui est inverse de celle utilisée en optique.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Développement en série du potentiel cylindrique au voisinage de la limite d'une distribution volumique de charges et recherche d'une équation aux différences finies.* Note (*) de M. **Philippe Durand**, transmise par M. Gaston Dupouy.

A l'extérieur d'une distribution volumique de charges, limitée par une surface S (*fig.* 1), le potentiel obéit à l'équation de Laplace

$$[\partial_x^2 + \partial_y^2]\, V_e \equiv \Delta V_e = 0.$$

A l'intérieur de cette même distribution, il satisfait à l'équation de Poisson $\varepsilon_0 \Delta V_i = \rho$. Sur la surface S, les conditions aux limites s'écrivent (1)

$$(1) \qquad V_i = V_e, \qquad \frac{dV_i}{dn} = \frac{dV_e}{dn}.$$

Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Nous allons donner les développements en série du potentiel au voisinage d'un point O situé sur la surface S dans les deux cas particuliers importants d'une distribution volumique de charges limitée, soit par un plan (*fig.* 2), soit par un coin rectangulaire (*fig.* 3).

Dans le premier cas (*fig.* 2), de part et d'autre de la surface plane, le potentiel peut être régulièrement développé en série de Taylor autour du point O. Les développements, donnés jusqu'au quatrième ordre, peuvent être choisis du type

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} V_e &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n [a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)], \\ V_i &= V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n [a'_n \cos(n\varphi) + b'_n \sin(n\varphi)] + \sum_{i+j=2}^{4} q_{ij}\, x^i x^j. \end{aligned} \right.$$

Chaque terme du développement de V_e obéit à l'équation de Laplace et l'on peut établir facilement les relations entre les coefficients a_n, b_n, a'_n, b'_n, q_{ij} pour que le développement de V_i satisfasse à l'équation de Poisson et aux conditions aux limites (1).

Dans le deuxième cas (*fig.* 3), au voisinage du point O situé sur l'arête du coin, les développements en série de Taylor du potentiel ne conviennent

pas car on ne pourrait satisfaire aux conditions aux limites (1). Mais on peut choisir des développements plus compliqués faisant intervenir des logarithmes, du type [2]

$$
(3)\quad \left\{
\begin{aligned}
V_e = {} & V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)] + \sum_{n=1}^{4} c_n r^n[\theta \cos(n\theta) + \operatorname{Log} r \sin(n\theta)] \\
& + \sum_{n=1}^{4} d_n r^n[\theta \sin(n\theta) - \operatorname{Log} r \cos(n\theta)], \\
V_i = {} & V_0 + \sum_{n=1}^{4} r^n[a'_n \cos(n\varphi) + b'_n \sin(n\varphi)] + \sum_{n=1}^{4} c'_n r^n[\varphi \cos(n\varphi) + \operatorname{Log} r \sin(n\varphi)] \\
& + \sum_{n=1}^{4} d'_n r^n[\varphi \sin(n\varphi) - \operatorname{Log} r \cos(n\varphi)] + \sum_{i+j=2}^{4} q_{ij} x^i x^j.
\end{aligned}
\right.
$$

En écrivant que le potentiel satisfait aux conditions (1) sur les deux demi-plans OA et OB qui délimitent le coin, on détermine les coefficients c_n, d_n, a'_n, b'_n, c'_n, d'_n, q_{ij} en fonction des a_n, b_n, de $f = -(\rho/\varepsilon_0)$ et de ses dérivées au point O. Le calcul donne

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
& c_2 = -\frac{4\pi}{f}, \qquad c_3 = -\frac{f'_y}{12\pi}, \qquad c_4 = \frac{f''_{x^2} - f''_{y^2}}{48}; \\
& d_2 = 0, \qquad d_3 = \frac{f'_x}{12\pi}, \qquad d_4 = \frac{f''_{xy}}{48\pi}; \\
& c'_2 = \frac{f}{4\pi}, \qquad c'_3 = \frac{f'_x}{12\pi}, \qquad c'_4 = \frac{f''_{x^2} - f''_{xy}}{48\pi}; \\
& d'_2 = 0, \qquad d'_3 = \frac{f'_y}{12\pi}, \qquad d'_4 = \frac{f''_{xy}}{48\pi}; \\
& q_{20} = q_{02} = \frac{4}{f}, \qquad q_{11} = 0, \qquad q_{30} = \frac{f'_x}{6}, \qquad q_{21} = q_{12} = 0, \qquad q_{03} = \frac{f'_y}{6}; \\
& q_{40} = \frac{f''_{x^2}}{24}, \qquad q_{31} = q_{13} = \frac{f''_{xy}}{12}, \qquad q_{22} = 0, \qquad q_{04} = \frac{f''_{y^2}}{24}; \\
& a'_1 = -b_1, \qquad a'_2 = \frac{f}{8} - a_2, \qquad a'_3 = b_3 - \frac{f'_x}{24}, \qquad a'_4 = a_4 - \frac{1}{96}(f''_{x^2} + 3f''_{y^2}); \\
& b'_1 = a_1, \qquad b'_2 = -b_2, \qquad b'_3 = -\left(a_3 - \frac{3f'_y}{24}\right), \qquad b'_4 = b_4 + \frac{f''_{xy}}{48}.
\end{aligned}
\right.
$$

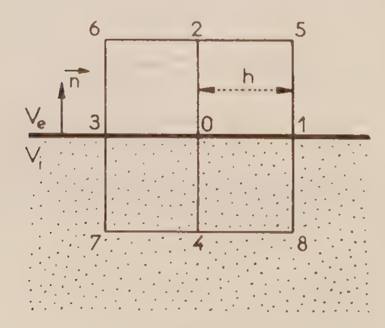


Fig. 4

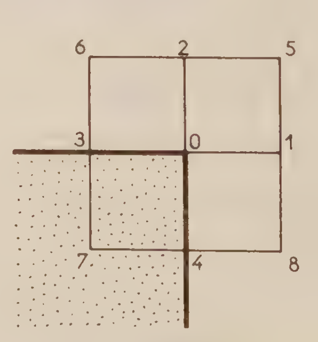


Fig. 5

Les développements (2) et (3) permettent de déterminer les équations aux différences finies valables à la limite des deux distributions volumiques de charges considérées.

1. *Distribution volumique limitée par un plan* (*fig.* 4). — A l'approximation du quatrième ordre, les dérivées normales dV_i/dn et dV_e/dn font intervenir chacune quatre points au voisinage du point O :

$$(5) \qquad -6h\frac{dV_i}{dn} = 4V_4 + 2[V_1 + V_3] + V_7 + V_8 - 10V_0 - 3h^2 f + hf'_y - \frac{h}{4}\Delta f,$$

$$(6) \qquad 6h\frac{dV_e}{dn} = 4V_2 + 2[V_1 + V_3] + V_5 + V_6 - 10V_0.$$

En tenant compte de (1), l'addition des formules (5) et (6) donne l'équation aux différences finies

$$(7) \qquad 20V_0 = 4[V_1 + V_2 + V_3 + V_4] + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 - 3h^2 f + h^3 f'_y - \frac{h}{4}\Delta f.$$

A l'approximation du second ordre, on trouve dans les mêmes conditions une formule diagonale et une formule normale

$$4V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \frac{\rho_0 h^2}{2\varepsilon_0}; \qquad 4V_0 = V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \frac{\rho_0 h^2}{\varepsilon_0}.$$

2. *Distribution volumique limitée par un coin rectangulaire* (*fig.* 5). — A l'approximation du quatrième ordre, on écrit (3) pour les huit points voisins de O et l'on obtient la formule

$$(8) \qquad 20V_0 = 4[V_1 + V_2 + V_3 + V_4] + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 - \frac{3}{2}h^2 f - \frac{h^3}{2}(f'_x + f'_y) - \frac{h^4}{8}\Delta f + \frac{h^4}{6}f''_{xy}.$$

A l'approximation du second ordre, on trouve les deux expressions

$$4V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \frac{\rho_0 h^2}{4\varepsilon_0}; \qquad 4V_0 = V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \frac{\rho_0 h^2}{2\varepsilon_0}.$$

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) *Voir* É. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 36.

(2) On reconnaît dans ces développements, les parties réelles et imaginaires de $z \operatorname{Log} z^n$, avec $z = x + iy$.

RELATIVITÉ. — *Sur le champ électromagnétique singulier dans une théorie du type Born-Infeld.* Note de MM. **Hugo Kremer** et **S. Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie le cas singulier dans une théorie du type Born-Infeld utilisant un lagrangien général $\mathcal{L} = \sqrt{-\gamma}\,\mathrm{L}$ avec $\mathrm{L} = \mathrm{L}(\mathrm{F}, \mathrm{G})$.

1. Dans une Note récente, l'un de nous a montré que la théorie de Born-Infeld conduit, dans le cas singulier, aux mêmes résultats que la théorie de Maxwell [1]. Nous nous proposons de reprendre ici l'étude de ce problème dans le cas d'une fonction d'action plus générale.

L'espace-temps V_4 étant muni de la métrique

$$ds^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \tag{1.1}$$

représentons l'induction magnétique $\vec{\mathrm{B}}$ et le champ électrique $\vec{\mathrm{E}}$ par la 2-forme φ :

$$\varphi = \frac{1}{2}\varphi_{\alpha\beta}\, dx^\alpha \wedge dx^\beta. \tag{1.2}$$

Appliquons un principe d'action stationnaire à la densité scalaire :

$$\mathcal{L} = \sqrt{-\gamma}\,\mathrm{L}, \tag{1.3}$$

où L est fonction des seuls invariants F et G :

$$\left\{\begin{aligned} &\mathrm{F} = \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}}, && \mathrm{G} = \frac{1}{4}\varphi_{\mu\nu}\overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu}, \\ &\varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} = \gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\rho\sigma}, && \overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\eta^{\mu\nu\rho\sigma}\varphi_{\rho\sigma}. \end{aligned}\right. \tag{1.4}$$

Le champ magnétique $\vec{\mathrm{H}}$ et l'induction électrique $\vec{\mathrm{D}}$ sont donnés par

$$\psi^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \varphi_{\mu\nu}} = 2\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{F}}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} + \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{G}}\overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu} = \mathrm{L}_\mathrm{F}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} + \mathrm{L}_\mathrm{G}\overset{*}{\varphi}{}^{\mu\nu}. \tag{1.5}$$

Le premier groupe des équations du champ déduit du principe d'action est

$$\nabla_\rho\left(\sqrt{-\gamma}\,\psi^{\mu\rho}\right) = 0 \tag{1.6}$$

tandis que l'autre groupe est fourni en exprimant que la 2-forme φ est fermée :

$$\nabla_\gamma\varphi_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha\varphi_{\beta\gamma} + \nabla_\beta\varphi_{\gamma\alpha} = 0. \tag{1.7}$$

Le tenseur d'impulsion-énergie de la théorie est

$$\mathrm{T}_\alpha{}^\beta = \mathrm{L}\,\delta_\alpha{}^\beta - \varphi_{\alpha\sigma}\psi^{\beta\sigma}. \tag{1.8}$$

Compte tenu de

$$\varphi_{\alpha\sigma}\overset{*}{\varphi}{}^{\beta\sigma} = \mathrm{G}\,\delta_\alpha{}^\beta, \tag{1.9}$$

le tenseur (1.8) s'écrit

(1.10) $$T_\alpha^\beta = (L - L_G G)\,\delta_\alpha^\beta - L_F\,\varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma}.$$

2. Le tenseur d'impulsion-énergie (1.10) se réduit à la forme canonique

(2.1) $$T_\alpha^\beta = \begin{vmatrix} (L - L_G G) - L_F(B_y^2 - E_x^2) & & & \\ & (L - L_G G) - L_F(B_x^2 - E_y^2) & & \\ & & (L - L_G G) - L_F(B_y^2 + B_x^2) & L_F(E_x B_y - B_x E_y) \\ & & -L_F(E_x B_y - B_x E_y) & (L - L_G G) + L_F(E_x^2 + E_y^2) \end{vmatrix}$$

lorsqu'on rapporte le champ électromagnétique à un repère simple dont les vecteurs de base $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ sont situés dans le plan $(\vec{B}, \vec{E})$ et sont vecteurs propres de la matrice $\begin{pmatrix} T_1^1 & T_1^2 \\ T_2^1 & T_2^2 \end{pmatrix}$, c'est-à-dire tel que

(2.2) $$B_x B_y + E_x E_y = 0.$$

Les valeurs propres s de T_α^β déterminées par

(2.3) $$\text{dét}\,|\,T_\alpha^\beta - s\,\delta_\alpha^\beta\,| = 0$$

sont

(2.4) $$s_1,\quad s_2 = L - L_G G - \frac{L_F}{2}\left(F \mp \sqrt{F^2 + 4G^2}\right).$$

Deux cas sont à distinguer :

1° $F^2 + 4G^2 \neq 0$. Le tenseur d'impulsion-énergie admet, dans cette théorie, quatre valeurs propres distinctes deux à deux égales (s_1, s_1, s_2, s_2). On dira que le champ électromagnétique est dans ce cas *régulier*.

2° $F^2 + 4G^2 = 0$; par suite $F = 0$, $G = 0$. On obtient alors quatre valeurs propres toutes égales à L.

Dans ce cas que nous appellerons *singulier*, il faut envisager deux hypothèses :

a. L'hypothèse où

(2.5) $$L = 0$$

en même temps que F et G. Le tenseur d'impulsion-énergie de notre théorie se réduit alors à celui de la théorie de Born-Infeld ou à celui de la théorie de Maxwell :

(2.6) $$T_\alpha^\beta = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & -L_F\Lambda^2 & +\varepsilon L_F\Lambda^2 \\ & & -\varepsilon L_F\Lambda^2 & L_F\Lambda^2 \end{vmatrix},$$

avec

(2.7) $$\Lambda^2 = B_x^2 + E_x^2 = B_y^2 + E_y^2, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

Notre théorie coïncide donc exactement avec la théorie de Maxwell sous l'hypothèse (2.5).

b. L'hypothèse où

$$L \neq 0 \tag{2.8}$$

lorsque les invariants F et G sont nuls. La racine propre étant égale à L, on voit qu'il existe ici encore un vecteur propre $\vec{l}$ isotrope tel que

$$\vec{l} = \vec{e}_3 + \vec{e}_4. \tag{2.9}$$

On voit, d'autre part, en utilisant

$$T_\alpha{}^\beta = (L - L_G G)\,\delta_\alpha{}^\beta - L_F\,\varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma}, \tag{1.10}$$

$$\varphi_{\alpha\sigma}\varphi^{\beta\sigma} - \overset{*}{\varphi}_{\alpha\sigma}\overset{*}{\varphi}{}^{\beta\sigma} = F\,\delta_\alpha{}^\beta \tag{2.10}$$

que le vecteur $\vec{l}$ satisfait également

$$\varphi_{\alpha\beta}\, l^\beta = 0, \tag{2.11}$$

$$\overset{*}{\varphi}_{\alpha\beta}\, l^\beta = 0. \tag{2.12}$$

Il en résulte que même dans le cas général où $L \neq 0$ lorsque F et G sont nuls, notre théorie reste définie par une 2-*forme singulière* au sens de A. Lichnerowicz.

Il semble donc que toutes les théories déduites de la fonction d'action (1.3) admettent un cas singulier déterminé par une 2-forme singulière sous la seule condition que L_F soit différent de zéro.

L'étude algébrique de la 2-forme φ et la forme (1.10) du tenseur d'impulsion-énergie permettraient d'ailleurs de prévoir ce résultat.

(1) S. KICHENASSAMY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3690.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations du mouvement en relativité générale.* Note de M. **Pham Tan Hoang**, présentée par M. Louis de Broglie.

Approximation de l'équation des géodésiques. Application au problème du mouvement des masses ponctuelles.

1. La métrique d'univers de type hyperbolique normal

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}(x^\lambda)\, dx^\alpha\, dx^\beta \quad (^1),$$

définie sur l'espace-temps V_4 de la relativité générale, vérifie les équations d'Einstein :

$$(1.1) \qquad S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta},$$

où $S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - (1/2)\, g_{\alpha\beta}\, R$, $R_{\alpha\beta}$ étant le tenseur de Ricci de la variété riemannienne V_4, $T_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur d'impulsion-énergie.

Les équations (1.1) et le caractère conservatif de $S_{\alpha\beta}$ entraînent pour le tenseur $T_{\alpha\beta}$ les conditions de conservation $\nabla_\beta T^\beta_\alpha = 0$ (∇_β, opérateur de dérivation covariante dans V_4). Appliquées au cas du schéma matière pure, $T_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta (u^\alpha = dx^\alpha/ds)$, ces conditions fournissent l'équation de continuité du milieu, et elles montrent que les lignes de courant, définies comme trajectoires du vecteur vitesse unitaire u^α, sont géodésiques de la variété riemannienne.

Si l'on considère des masses ponctuelles, représentées par des mesures de Dirac, les lignes de courant associées à ce schéma énergétique se réduisent aux trajectoires d'univers des différentes masses. Ces trajectoires sont donc géodésiques de la métrique ds^2 et leurs équations s'écrivent

$$(1.2) \qquad \frac{du^\alpha}{ds} + \Gamma^\alpha_{\lambda\mu} u^\lambda u^\mu = 0.$$

Ce sont les équations rigoureuses du mouvement. Elles sont équivalentes aux suivantes :

$$(1.3\,a) \qquad \frac{dv^i}{dt} + \left(\Gamma^i_{\lambda\mu} - \frac{v^i}{c}\Gamma^0_{\lambda\mu}\right) v^\lambda v^\mu = 0, \qquad v^i = \frac{dx^i}{dt}, \qquad v^0 = c,$$

$$(1.3\,b) \qquad \frac{du^0}{ds} + \Gamma^0_{\lambda\mu} u^\lambda u^\mu = 0.$$

Nous allons en faire l'approximation dans l'hypothèse où le champ et les vitesses sont faibles.

2. Nous allons déterminer une solution approchée des équations (1.1), où le second membre $T_{\alpha\beta}$ a par hypothèse la forme

$$(2.1) \qquad T_{\alpha\beta} = \sum \overset{p}{m}\, \delta_{(\overset{p}{\xi})} \overset{p}{u}_\alpha \overset{p}{u}_\beta,$$

$\overset{p}{\xi} = \overset{p}{\xi}(t)$ est la position occupée par la $p^{\text{ième}}$ particule dans l'espace à l'instant t, l'indice p varie de 1 à N; N, nombre de particules.

La masse de la $p^{\text{ième}}$ particule sera définie, suivant Mme F. Hennequin, par $\overset{p}{\mathrm{M}} = \overset{p}{m}\overset{p}{u}{}^{0}\sqrt{-g}$. D'après l'équation de continuité, elle vérifie $d\overset{p}{\mathrm{M}}/dt = 0$, c'est-à-dire qu'elle est indépendante du temps.

Prenons la densité tensorielle $\mathfrak{g}^{\alpha\beta} = \sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta}$ comme inconnue et supposons que, relativement à un système de coordonnées quasi galiléennes et isothermes, les $\mathfrak{g}^{\alpha\beta}$ admettent les développements limités suivants, selon les puissances de c^{-2} :

$$(2.2)\qquad \begin{cases} \mathfrak{g}^{00} = 1 + 4\mathrm{U}^{00}c^{-2} + 4\mathrm{V}^{00}c^{-4} + \mathrm{O}(c^{-6}), \\ \mathfrak{g}^{0i} = 4\mathrm{U}^{0i}c^{-3} + 4\mathrm{V}^{0i}c^{-5} + \mathrm{O}(c^{-7}), \\ \mathfrak{g}^{ij} = -\delta^{i}_{j} + 4\mathrm{U}^{ij}c^{-2} + 4\mathrm{V}^{ij}c^{-4} + \mathrm{O}(c^{-6}). \end{cases}$$

Calculons les coefficients de ces développements, ou plus exactement, les quantités $\mathrm{U}^{\alpha\beta}$ et la somme $\mathrm{V}^{\alpha\alpha} = \mathrm{V}^{00} + \Sigma \mathrm{V}^{ii}$, qui, seules, interviendront dans les équations du mouvement à la seconde approximation.

Soit G la constante d'attraction universelle, à laquelle le facteur χ est lié par $\chi c^2 = 8\pi\mathrm{G}$. Appelons $\overset{p}{\mathrm{U}}$ la solution de l'équation $\Delta\mathrm{U} = -4\pi\mathrm{G}\overset{p}{\mathrm{M}}\,\delta_{(\overset{p}{\xi})}$, il vient après calcul :

$$(2.3)\qquad \mathrm{U}^{00} = \sum \overset{p}{\mathrm{U}}, \qquad \mathrm{U}^{0i} = \sum \overset{p}{\mathrm{U}}\,\overset{p}{v}{}^{i}, \qquad \mathrm{U}^{ij} = 0,$$

$$(2.4)\qquad \begin{cases} \mathrm{V}^{\alpha\alpha} = \dfrac{1}{2}\sum \partial_{\substack{00\\11}}\mathrm{G}\overset{p}{\mathrm{M}}\,\overset{p}{r} + 2(\mathrm{U}^{00})^2 + \sum \overset{p}{\mathrm{U}}\left[\dfrac{3}{2}\overset{p}{v}{}^{2} - \mathrm{U}^{00}(p)\right], \\ \text{où} \\ \qquad \partial_{\substack{0\\1}} = c\,\partial_0, \qquad \overset{p}{r} = \left[\displaystyle\sum_{i}\left(x^{i} - \overset{p}{\xi}{}^{i}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

$\mathrm{U}^{00}(p)$ désigne la valeur de U^{00} au point $\overset{p}{\xi}$.

$\overset{p}{\mathrm{U}}$ est égal à $\mathrm{G}\overset{p}{\mathrm{M}}/\overset{p}{r}$ à l'extérieur de toute surface fermée contenant $\overset{p}{\xi}$. Au point $\overset{p}{\xi}$ lui-même, $\overset{p}{\mathrm{U}}$ et ses dérivées premières prennent la valeur zéro d'après un résultat classique de la théorie du potentiel.

3. Développons les symboles de Christoffel et portons les valeurs de U^{00}, U^{0i}, $\mathrm{V}^{\alpha\alpha}$ dans (1.3 *a*). Nous obtenons, sans calcul fastidieux d'intégrales multiples, l'équation suivante qui définit le mouvement de la $p^{\text{ième}}$ particule :

$$(3.1)\qquad \begin{aligned} \frac{d\overset{p}{v}{}^{i}}{dt} - \partial_i\mathrm{U}^{00}(p) = \frac{1}{c^2}\Big[& \overset{p}{v}{}^{2}\,\partial_i\mathrm{U}^{00}(p) - 4\overset{p}{v}{}^{m}\,\partial_i\mathrm{U}^{0m}(p) \\ & + \sum_{k}\left(\frac{3}{2}\overset{k}{v}{}^{2} - \mathrm{U}^{00}(k)\right)\partial_i\overset{k}{\mathrm{U}}(p) - 4\mathrm{U}^{00}(p)\,\partial_i\mathrm{U}^{00}(p) \\ & + 4\,\partial_{\substack{0\\1}}\mathrm{U}^{0i}(p) + 4\overset{p}{v}{}^{m}\,\partial_m\mathrm{U}^{0i}(p) - 3\overset{p}{v}{}^{i}\,\partial_{\substack{0\\1}}\mathrm{U}^{00}(p) \\ & - 4\overset{p}{v}{}^{i}\overset{p}{v}{}^{m}\,\partial_m\mathrm{U}^{00}(p) + \frac{1}{2}\sum_{k}\mathrm{G}\overset{k}{\mathrm{M}}\,\partial_{\substack{i00\\11}}\overset{k}{r}(p)\Big] + \mathrm{O}\left(\frac{1}{c^4}\right). \end{aligned}$$

S'il y a deux particules, nous simplifierons les notations en posant $\overset{a}{\xi}{}^i = a^i$, $\overset{b}{\xi}{}^i = b^i$; $\overset{a}{v}{}^i = \dot{a}^i$, $\overset{b}{v}{}^i = \dot{b}^i$ et $r = \overset{b}{r}(a) = \overset{a}{r}(b)$. L'équation précédente nous donne le résultat classique concernant le problème des deux corps :

$$(3.2)\quad \ddot{a}^i - G\overset{b}{M}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^i} = \frac{1}{c^2}G\overset{b}{M}\left\{\left(\dot{a}^2 + \frac{3}{2}\dot{b}^2 - 4\dot{a}^s\dot{b}^s - 4\frac{G\overset{b}{M}}{r} - 5\frac{G\overset{a}{M}}{r}\right)\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^i} + \left[4\dot{a}^s(\dot{b}^i - \dot{a}^i) + 3\dot{b}^s\dot{a}^i - 4\dot{b}^s\dot{b}^i\right]\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial a^s} + \frac{1}{2}\frac{\partial^3 r}{\partial a^r\,\partial a^s\,\partial a^i}\dot{b}^r\dot{b}^s\right\} + O\left(\frac{1}{c^4}\right).$$

(1) Les indices grecs α, β, ..., variant de 0 à 3, les indices latins i, j, ..., de 1 à 3. La coordonnée x^0 joue le rôle de variable temporelle, $x^0 = ct$, c est la vitesse de la lumière dans le vide.

(2) A. Einstein, L. Infeld et B. Hoffmann, *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 65-100.

(3) L. Infeld, *Acta Phys. Polonica*, 10, 1954, p. 187-204.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude des premiers termes du développement en série d'une fonction totalement symétrique d'un moment angulaire dans un problème à symétrie tétraédrique.* Note (*) de M. **Jacques Moret-Bailly**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient Ox, Oy, Oz les axes des rotations impropres d'ordre 4 et soit F un opérateur invariant dans les opérations du groupe $\mathcal{T}_d$; nous supposerons que F dépend d'un seul opérateur moment angulaire $\mathbf{J}$ et d'opérateurs invariants dans les opérations du groupe des rotations. En tenant compte des symétries du groupe $\mathcal{T}_d$ [1], le développement de F en fonction des composantes J_x, J_y et J_z du moment angulaire $\mathbf{J}$ s'écrit

$$\begin{aligned} F = {} & \alpha + \beta(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) + \xi(J_x^4 + J_y^4 + J_z^4) \\ & + \mu(J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2 + J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 + J_z^2 J_x^2 + J_x^2 J_z^2) \\ & + \tau[(J_x J_y)^2 + (J_y J_x)^2 + (J_y J_z)^2 + (J_z J_y)^2 + (J_z J_x)^2 + (J_x J_z)^2] \\ & + \nu(J_x J_y^2 J_x + J_y J_x^2 J_y + J_y J_z^2 J_y + J_z J_y^2 J_z + J_z J_x^2 J_z + J_x J_z^2 J_x) + \ldots, \end{aligned}$$

où α, β, ξ, μ, τ et ν sont des opérateurs radiaux; ces opérateurs ne sont pas indépendants car J_x, J_y et J_z sont liés par des relations du type $J_x J_y - J_y J_x = i\hbar J_z$, et nous poserons $\nu \equiv 0$.

Le développement précédent peut s'exprimer en fonction des tenseurs irréductibles de composantes [2] :

$$U_0^{(0)} = \frac{1}{2}(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2)$$

$$\begin{aligned} V_0^{(4)} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{5}{14}}\,[& 8J_z^4 + 3(J_x^4 + J_y^4) - 4J_z^2(J_x^2 + J_y^2) \\ & - 4(J_x^2 + J_y^2)J_z^2 - 4\{(J_z J_x)^2 + (J_z J_y)^2 + (J_x J_z)^2 + (J_y J_z)^2\} \\ & - 4(J_z J_x^2 J_z + J_z J_y^2 J_z + J_x J_z^2 J_x + J_y J_z^2 J_y) \\ & + (J_x J_y)^2 + (J_y J_x)^2 + J_x J_y^2 J_x + J_y J_x^2 J_y + J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2], \end{aligned}$$

$$V_{\pm 4}^{(4)} = \frac{15}{32}[J_x \pm iJ_y]^4,$$

il vient

$$\begin{aligned} F = \alpha & + \left[2\beta - \frac{2\hbar^2}{5}(\xi - \mu + 4\tau)\right]U_0^{(0)} \\ & + \frac{4}{5}(3\xi + 2\mu + 2\tau)[\mathbf{U}^{(0)} \mathbf{X} \mathbf{U}^{(0)}]_0^{(0)} \\ & + \frac{4}{15}(\xi - \mu - \tau)\left[\sqrt{\frac{14}{5}}V_0^{(4)} + V_4^{(4)} + V_{-4}^{(4)}\right] + \ldots. \end{aligned}$$

Les éléments matriciels des tenseurs irréductibles, dans une représentation qui diagonalise $\mathbf{J}^2$ et J_z sont donnés par le théorème de Wigner Eckart

$$(\gamma', j', m' \,|\, T_q^{(k)} \,|\, \gamma, j, m) = (-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix}(\gamma', j' \,\|\, \mathbf{T}^{(k)} \,\|\, \gamma, j),$$

où $T_q^{(k)}$ est une des composantes $U_0^{(0)}$, $V_0^{(4)}$ ou $V_{\pm 4}^{(4)}$ qui interviennent dans F, et où les autres notations sont celles de A. R. Edmonds.

Pour diagonaliser partiellement F, nous avons avantage à utiliser au lieu des fonctions $\psi(\gamma, j, m)$ de nouvelles fonctions $\psi(\gamma, j, p)$ qui constituent des bases de représentations irréductibles du groupe $\mathcal{J}_d$; nous faisons subir aux fonctions de base correspondant à une valeur de j donnée une transformation orthogonale définie par des éléments matriciels $G_{m,p}^{(j)}$ (3); avec ces nouvelles fonctions, l'élément matriciel de $T_q^{(k)}$ s'écrit :

$$(\gamma', j', p' \mid T_q^{(k)} \mid \gamma, j, p) = \sum_{m,m'} G_{m',p'}^{(j')}(\gamma', j', m') \mid T_q^{(k)} \mid \gamma, j, m)\,(G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Or les nombres quantiques m et m' n'interviennent pas dans l'élément matriciel réduit $(\gamma', j' \| \mathbf{T}^{(k)} \| \gamma, j)$: il suffit donc pour obtenir l'élément matriciel transformé d'appliquer le théorème de Wigner-Eckart en remplaçant le symbole $3j$ par un nouveau symbole ayant pour valeur

$$\sum_{m,m'} G_{m',p'}^{(j')} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} (G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Pour obtenir les éléments matriciels des tenseurs d'ordre 4 qui interviennent dans F, nous calculerons

$$\sum_{m,m'} G_{m',p'}^{(j')} \left\{ (-1)^{j'-m'} \left[\sqrt{\frac{14}{5}} \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & 4 & m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} j' & 4 & j \\ -m' & -4 & m \end{pmatrix} \right] \right\} (G^{-1})_{p,m}^{(j)}.$$

Ces symboles peuvent être calculés une fois pour toutes.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) E. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, Mc Graw Hill, London, 1955.

(2) A. R. EDMONDS, *Angular momentum in quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1957.

(3) Cette transformation est donnée jusqu'à $j = 10$ par H. A. Jahn (*Proc. Roy. Soc.*, A 168, 1938, p. 469); elle peut être effectuée dans le cas général en utilisant après normalisation les combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques calculées selon la méthode que nous avons proposée dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 250, 1960, p. 990).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Applications de la méthode des processus quasi réels.* Note (*) de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous exposons deux nouvelles applications de la méthode des processus quasi réels, ayant trait l'une au rayonnement de freinage interne dans la désintégration du méson μ, l'autre à la création de paires dans le champ des noyaux à haute énergie.

Dans des Notes précédentes [1], nous avons défini la méthode des processus quasi réels en électrodynamique quantique. Nous en donnons ci-après deux nouvelles applications.

1. *Rapport de branchement entre les réactions* $\mu \to e + \nu + \bar{\nu} + \gamma$ *et* $\mu \to e + \nu + \bar{\nu}$. — Nous avons à comparer les probabilités respectives associées aux deux diagrammes de la figure 1, où B représente le processus courant de désintégration du méson μ, et A la partie essentielle du processus appelé « rayonnement de freinage interne ». (Nous nous plaçons dans le système où le méson μ est au repos.)

Soit E l'énergie et m la masse de l'électron. Son énergie maximale est

$$W \simeq \frac{1}{2} m_\mu \cong 100\, m$$

Le spectre correspondant au processus B est donné par la formule de Michel [2] :

$$f(E)\, dE = \frac{4E^2}{3W^4}[9(W-E) + 2\rho(4E-3W)]\, dE,$$

où ρ est un paramètre compris entre 0 et 1.

L'expression ci-dessus indique une prépondérance de la région où $E \gg m$, ce qui permet d'appliquer notre méthode.

Le spectre total $\int f(E) dE$ étant normalisé à l'unité, le rapport de branchement $\delta = \sigma_A/\sigma_B$ est donné par

$$\delta = \int_{E_{min}}^{W} f(E)\, dE \int_{k_{min}}^{k_{max}} P(k)\, dk,$$

où P(k) est défini par notre formule

$$P(k)\, dk = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln \frac{E}{m}\varphi_{max} - \frac{1}{2}\right)\frac{dk}{k}\left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2}\right).$$

Si l'on attribue à k_{min} une valeur de l'ordre de quelques masses électroniques, on a (avec $k_{max} \approx E$, $\varphi_{max} \approx 1$) :

$$\int_{k_{min}}^{E} P(k)\, dk \simeq \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln \frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\ln \frac{E}{k_{min}} - \frac{3}{4}\right).$$

Posons maintenant $x = E/W$; $l = \ln k_{min}/m$, et notons que $\ln W/m \simeq 4,6$. L'expression ci-dessus prend la forme

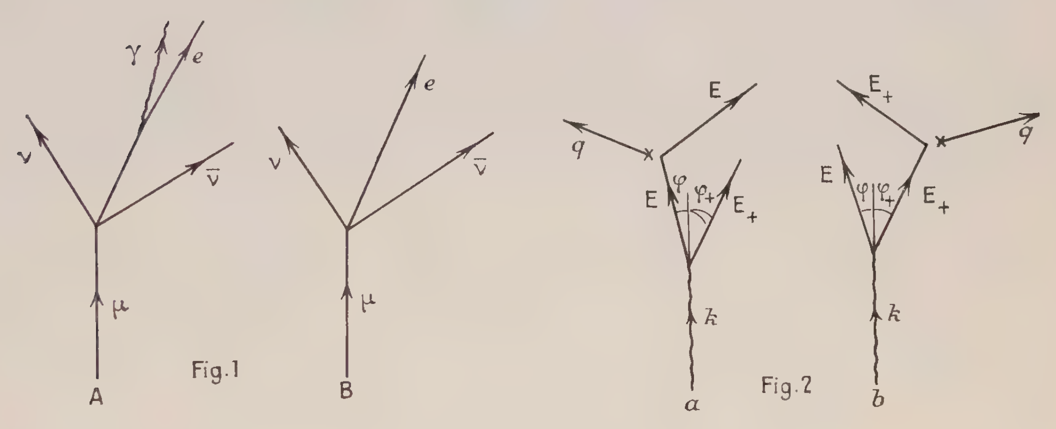
$$\int_{k_{min}}^{E} P(k)\, dk = \frac{2\alpha}{\pi}(a + b \ln x + \ln^2 x)$$

avec $a = 16 - 4,1\, l$; $b = 8 - l$. D'où

$$\delta = \frac{8\alpha}{3\pi}\int_{x_{min}}^{1} [9(x^2 - x^3) + 2\rho(4x^3 - 3x^2)](a + b \ln x + \ln^2 x)\, dx.$$

On a $x_{min} \approx k_{min}/W \ll 1$; il s'ensuit qu'on aura une bonne approximation en prenant une limite inférieure nulle. On obtient ainsi

$$\delta = \frac{8\alpha}{3\pi}\left[\frac{3}{4}a - \frac{7}{16}b + \frac{37}{96} + \rho\left(\frac{b}{6} - \frac{7}{36}\right)\right]$$
$$= [5,5 - 1,6\, l + \rho(0,7 - 0,1\, l)]\ \%.$$



On voit que le résultat est peu sensible à la valeur de ρ. Pour $\rho = 0,75$ et $k_{min} = 2\, m$, on obtient $\delta = 4,8\ \%$. Ce nombre est en excellent accord avec le résultat de Kinoshita et Sirlin [3], obtenu par des calculs plus complexes.

2. *Création de paires par des photons de haute énergie.* — Supposons réalisée une expérience où l'on bombarde des noyaux avec des photons d'énergie k élevée, et où l'on observe le recul des noyaux provoqué par la création de paires. Nous supposons qu'on mesure ce recul sous un angle γ déterminé par rapport au photon incident (γ pas trop voisin de $\pi/2$) et au-dessus d'un seuil q_{min} tel que $k \gg q_{min} \gg m$ (où m est la masse de l'électron). La section efficace correspondante sera obtenue en additionnant les termes donnés par les deux diagrammes de la figure 2.

Les angles φ, φ_+ sont essentiellement faibles. Ceci assure qu'il n'y a pas d'interférences entre les deux diagrammes, et d'autre part que $\gamma \simeq (\pi/2) - (\Theta/2)$, Θ étant l'angle de la diffusion élastique de l'électron ou du positron sur le noyau.

Comme il est évident, du fait de la symétrie de charge, que les deux diagrammes donneront le même résultat, on a

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_a + \sigma_b = 2\sigma_a = 2\int P(E)\, dE\, \sigma_{\text{él}}(E),$$

où P(E) est donné par notre formule

$$P(E)\, dE = \frac{\pi}{\alpha}\left(\ln \frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{[E^2 + (k-E)^2]\, dE}{k^3},$$

On a par ailleurs

$$\sigma_{\text{él}}(E) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{k^2}{E^2},$$

où $\sigma_{\text{él}}(k)$ est la section efficace de diffusion élastique pour un électron d'énergie k, diffusé sous l'angle Θ. D'où

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{2\alpha}{\pi}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}\left(\ln \frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{E^2 + (k-E)^2}{E^2}\,\frac{dE}{k}.$$

On a $E_{\min} = q_{\min}/2\cos\gamma$; d'autre part, on peut prendre $E_{\max} \approx k$, et $\varphi_{\max} \approx \Theta \simeq 2\cos\gamma$; enfin, on ne commet pas d'erreur sensible en substituant à E sous le logarithme sa valeur moyenne $k/2$. Dans ces conditions, l'intégration donne (en négligeant un terme en $q_{\min}/k$) :

$$\sigma_{\text{paires}}(k) = \sigma_{\text{él}}(k)\frac{4\alpha}{\pi}\left(\ln \frac{k\cos\gamma}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{k\cos\gamma}{q_{\min}} - \ln \frac{2k\cos\gamma}{q_{\min}} + \frac{1}{2}\right).$$

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) KESSLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2162; 249, 1959, p. 2298; 250, 1960, p. 477.

(2) MICHEL, *Nature*, 163, 1949, p. 959.

(3) KINOSHITA et SIRLIN, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 177.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation de la démonstration des relations de dispersion.* Note (*) de M. **Roland Omnès**, présentée par M. Francis Perrin.

On indique une modification de la démonstration des relations de dispersion pour les collisions à deux particules en théorie des champs. En étudiant directement le domaine d'holomorphie de l'amplitude de réaction sans se référer à un système de coordonnées particulier, on démontre les relations de dispersion à transfert d'impulsion fixe dans le cas où les masses des particules entrantes et sortantes sont quelconques.

Les démonstrations actuelles des relations de dispersion ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), pour les réactions où interviennent deux particules entrantes et deux sortantes, sont toutes limitées au cas où il existe, dans l'état initial et l'état final, deux particules de même masse. Cela tient à l'utilisation d'un système de coordonnées particulier (dit système de Breit) qui ne peut être toujours défini que dans ce cas restrictif.

Nous donnons ici, sans les démonstrations parfois longues, une suite de lemmes et de théorèmes qui constituent les points saillants d'une nouvelle démonstration des relations de dispersion, laquelle diffère des précédentes ([1]), ([2]), ([3]) par le fait qu'elle ne se réfère pas à un système de coordonnées particulier.

Notations. — Réaction : $a + b \to a' + b'$; masses des particules : M, μ, M', μ'; quadri-impulsions : p, k, p', k', liées par $p + k = p' + k'$. Invariants :

$$s = (p + k)^2, \qquad t = (p - p')^2, \qquad u = (p - k')^2,$$
$$\xi = k^2, \qquad \xi' = k'^2, \qquad s + t + u = \mathrm{M}^2 + \mathrm{M}'^2 + \xi + \xi'$$

(on sera amené à considérer des vecteurs k complexes pour lesquels $\xi \neq \mu^2$, $\xi' = \mu'^2$).

La forme de l'amplitude de réaction est, avec des notations classiques ([3]) :

$$\mathrm{T} = -\int d^4x \exp i\left[(k + k')\frac{x}{2}\right]\left\langle p' \left| \mathrm{R}\mathrm{A}'\left(\frac{x}{2}\right)\mathrm{A}\left(-\frac{x}{2}\right)\right| p\right\rangle. \tag{1}$$

Lemme 1. — *Soit une fonction* T (q, p, p') *analytique en* q *pour* Imq *dans le cône futur,* p *et* p' *étant des vecteurs du genre temps,* T *étant invariante par les rotations qui laissent* p *et* p' *fixes. Alors* T *est une fonction analytique de* pq, pq' *et* q^2 *dans le domaine correspondant à celui de* q.

Lemme 2 ([5]). — *Si* $p + k = p' + k'$, k *étant complexe :* $k = k_1 + i\eta$, p *et* p' *étant du genre temps. Le domaine parcouru par les invariants* s, ξ *et* ξ' *quand* $\xi'\eta$ *parcourt le cône futur est défini par les conditions*

$$p\eta > 0, \qquad p'\eta > 0, \qquad [pp'\eta]^2 > 0, \qquad [pp'k_1\eta]^2 < 0, \qquad \eta^2 = 0 \tag{2}$$

(ici $[pp'\eta]$ *désigne le produit extérieur de* p, p' *et* η. *Pour* $\eta^2 = 0$, *toutes les*

expressions figurant dans les conditions (3) *sont des fonctions simples des parties réelles et imaginaires de* s, ξ, ξ').

Théorème 1 [résulte de la formule (1) et des lemmes précédents]. — *La restriction du domaine d'holomorphie de* T *en* (s, ξ, ξ') *à l'ensemble* $\text{Im}\,\xi = 0$, $\text{Im}\,\xi' = 0$, *est donnée par les conditions*

$$\text{Im}\,s > 0, \qquad t < 0, \qquad (\text{Re}\,\xi' - \text{Re}\,\xi - t)^2 - 4\,\text{Re}\,\xi\,t < 0 \tag{3}$$

(*on notera qu'elle est vide pour* $t > 0$).

Lemme 3. — *Il existe toujours un vecteur* k réel *qui correspond à un point* $\text{Im}\,s = 0_+$, *s*, ξ *et* ξ' *étant dans le domaine* (3).

Lemme 4 [résulte de la formule (1) et du lemme 3]. — *Si la théorie est invariante par l'opération* PT (*réflexion forte*), *on a, pour s réel*, ξ *et* ξ' *dans le domaine* (3) :

$$\text{Im}\,T = \frac{1}{2}\int d^4x \exp i\left[(k+k')\frac{x}{2}\right]\left\langle p'\left|\left[j'\left(\frac{x}{2}\right)\cdot j\left(-\frac{x}{2}\right)\right]\right|p\right\rangle, \tag{4}$$

k et k' étant des vecteurs réels.

A l'aide du théorème 1 et du lemme 4 on peut écrire, pour ξ et ξ' négatifs et liés par la dernière condition (3)

$$T(st\xi\xi') = (\pi)^{-1}\int_{M_0^2}^{\infty}\frac{A_1(s't\xi\xi')\,ds'}{s'-s} + \pi^{-1}\int_{M_1^2}^{\infty}\frac{A_2(u't\xi\xi')\,du'}{u'-u}, \tag{5}$$

où A_1 (resp. A_2) est donnée par la formule (4) qui définit ImT en ne retenant que le premier (resp. second) terme du commutateur. M_0 (resp. M_1) est la plus petite masse possible d'un état ayant les mêmes nombres quantiques que l'état $a + b$ (resp. $a + \bar{b}$).

A partir de ce point notre démonstration suit la voie maintenant classique : on étudie les propriétés d'analyticité de A_1 en fonction de ξ et ξ', s étant fixé. Pour cela il suffit, en suivant par exemple la méthode de Lehmann [3], d'exprimer A_1 comme la transformée de Fourier d'un produit de deux commutateurs retardés et d'appliquer à chacun de ceux-ci la représentation intégrale de Dyson [6].

On démontre ainsi qu'en ce qui concerne la première intégrale, la relation de dispersion (5) est valable pour une valeur de t comprise entre 0 et

$$\left\{\begin{array}{l} -\,\text{Min}(s)\,\dfrac{1}{2}\Big\{4\rho_1\rho_2 + 4\sqrt{\rho_1^2 - K^2}\sqrt{\rho_2^2 - K'^2} \\ \qquad\qquad - (M^2 + M'^2 + \mu^2 + \mu'^2) + s + \dfrac{(M'^2 - \mu'^2)(M^2 - \mu^2)}{s}\Big\}, \\ \rho_1^2 = K^2 + \dfrac{(m_1^2 - \mu^2)(m_2^2 - M^2)}{s - (m_1 - m_2)^2}, \qquad K^2 = \dfrac{(s + M^2 - \mu^2)^2}{4s} - M^2; \end{array}\right. \tag{6}$$

où m_1 et m_2 sont les masses des états intermédiaires les plus bas qui contribuent à chacun des termes du commutateur $\langle 0|[j\bar{f}]|p + k\rangle$. On a des équations analogues pour ρ_2 et K', ainsi que pour le domaine

de t dû à A_2. Pour des valeurs de t négatives et supérieures à la valeur de (6) et à la valeur analogue due à A_2, on peut alors étendre la relation de dispersion (5) aux valeurs physiques des masses.

En conclusion, nous avons démontré les relations de dispersion dans le cas où les masses sont quelconques. Pour passer aux applications pratiques, il faut comparer les conditions exprimées par (6) avec celles qui se rencontrent dans des cas concrets (réactions $\pi + p \rightarrow \Lambda + K$, relations de dispersion pour le système pion-nucléon à transfert d'impulsion u fixé, etc.). Nous poursuivons actuellement cette étude.

J'ai eu avec MM. M. Froissart et R. Stora de précieuses discussions sur l'objet de cette Note.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Bogolioubov et Shirkov, *Introduction à la théorie des champs quantifiés.*

(2) H. Bremermann, R. Oehme et J. Taylor, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 2178.

(3) H. Lehmann, *Nuovo Cimento*, 5, 1958, p. 1598.

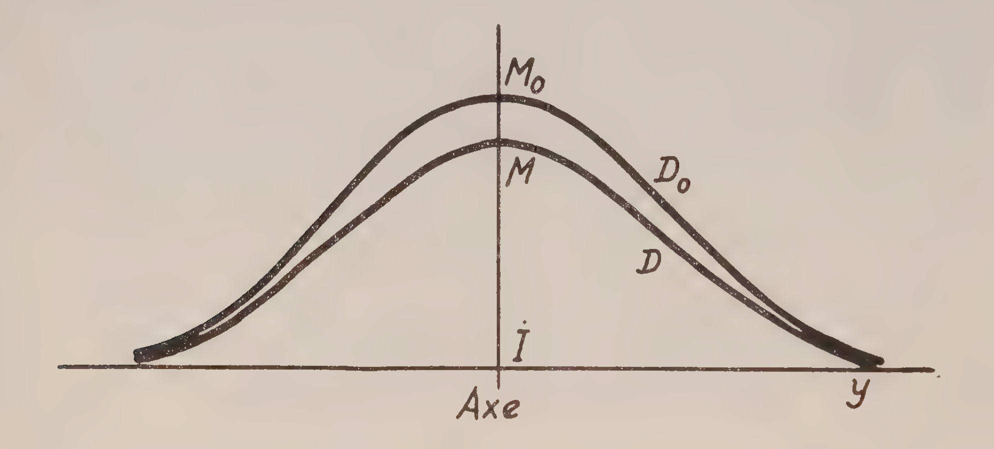
(4) R. Jost et H. Lehmann, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1598.

(5) Ce lemme m'a été communiqué par M. Froissart.

(6) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1460.

ACOUSTIQUE. — *Mesure de la vitesse du son à travers des lames minces de matières plastiques. Utilisation à la détermination interférentielle de la vitesse du son dans les liquides.* Note de MM. **Gaston Laville** et **Joseph Maillet**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Dans les recherches sur la propagation des ultrasons à travers les liquides on est obligé de protéger les récepteurs (pendules à pression de radiation, appareil à fil chaud, couples thermoélectriques, etc.) contre les courants de convection produits par « le vent du quartz ». On y arrive en les enfermant entre deux lames minces et rapprochées de matières plastiques (Cellophane, Rhodoïd, Nylon, Téflon, etc.) immergées dans le liquide étudié. Ces lames



laissent passer en partie les ondes acoustiques mais arrêtent les courants de convection. Il est utile de connaître la transparence sonore de ces lames; elle s'obtient connaissant leur masse spécifique, leur épaisseur et la vitesse du son à travers leur matière. Pour déterminer cette vitesse, on utilise un quartz émettant dans l'eau d'une cuve de 1,50 m de long sous la fréquence de 950 000 Hz. A 80 cm en avant du quartz, région où le solide de diffraction possède sur l'axe du faisceau un maximum largement étalé et hors de l'axe des maximums secondaires négligeables, est installé le récepteur. C'est un petit obstacle, morceau de fil d'aluminium ou de verre suspendu à deux fils de soie formant un V, qui sous l'action de la pression de radiation lui assure un déplacement sensiblement de translation parallèlement à l'axe du faisceau sonore. Ce déplacement est lu sur le micromètre d'un microscope immergé. L'ensemble a déjà été décrit antérieurement [1]. Le fond de la cuve opposé au quartz est recouvert de gaze et d'un tapis de caoutchouc mousse afin d'éviter la formation d'ondes stationnaires dans la cuve. Pour faire une mesure on installe le petit obstacle sur l'axe du faisceau, sans chercher d'ailleurs à le localiser avec précision,

et l'on mesure son déplacement D_0 sous l'action de la pression de radiation. On place ensuite devant le petit obstacle, à quelques centimètres (la distance n'intervient pas) une feuille de matière plastique tendue sur un tambour à broder, et l'on mesure le nouveau déplacement D de l'obstacle; il est plus faible que D_0 et tel que $D_0/D = 1 + K^2$. Nous avons répété cette opération en plaçant l'obstacle en différents points d'une droite horizontale perpendiculaire à l'axe du faisceau et tracé les courbes des déviations D_0 et D en fonction de la distance y à l'axe (*fig.* 1); on a constaté que ces courbes (méridiennes des solides de diffraction avant et après l'introduction de la feuille de plastique) ont leurs ordonnées proportionnelles. avec le même rapport $1 + K^2$. Cela permet de ne pas être trop rigoureux dans le choix de la position de l'obstacle aux environs de l'axe. On peut admettre qu'aux environs de l'axe l'onde venue du quartz est plane et qu'après le passage sur l'obstacle elle va se perdre sur le fond absorbant de la cuve. Le calcul donne

$$K = \text{valeur absolue de } \frac{1 - m^2}{2m} \sin \frac{2\pi e}{N}, \qquad \text{où} \quad m = \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0},$$

ρ_0, masse spécifique de l'eau;
ρ_1, masse spécifique du plastique;
V_0, vitesse du son dans l'eau;
V_1, vitesse du son dans le plastique;
e, épaisseur de la feuille de plastique.

Après avoir mesuré ρ_1 et e, on détermine la valeur de $K^2 = MM_0/IM$, d'où l'on tire facilement la valeur de V_1.

Ainsi sur un échantillon de nylon, d'épaisseur $e = 0{,}048$ cm, de densité $= 1{,}27$, et pour la fréquence $N = 950\,000$, on a trouvé $K = 0{,}447$ qui correspond à une vitesse $V_1 = 1\,830$ m/s.

L'utilisation de deux lames identiques permet de déterminer la vitesse du son dans l'eau (ou plus généralement dans le liquide qui remplit la cuve). En déplaçant à l'aide d'une machine à diviser une feuille identique à la première parallèlement à l'axe du faisceau, on constate que la courbe D en fonction du déplacement est une courbe périodique de période $\lambda/2$, où λ est la longueur d'onde dans le liquide. On peut ainsi réaliser un interféromètre d'un nouveau genre utilisant une lame liquide variable traversée par une onde progressive et se distinguant de l'interféromètre genre Pierce qui utilise des réflexions sur une paroi réfléchissante mobile ainsi que de l'interféromètre Barone (2) qui utilise des ondes de Fresnel.

(1) B. Labory et G. Laville, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1401.
(2) A. Barone, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 717.

MAGNÉTISME. — *Relaxation paramagnétique électronique à la température de l'hélium liquide.* Note (*) de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous corroborons par une méthode nouvelle les résultats de Van Vleck [1] sur la relaxation paramagnétique électronique à la température de l'hélium liquide. Les phonons basse fréquence qui sont en contact avec les spins ne peuvent pas transférer directement l'énergie radiofréquence vers le thermostat. Van Vleck a étudié un processus de transfert par l'intermédiaire de collisions entre phonons, tel que le flux d'énergie soit assuré par les phonons haute fréquence. En utilisant des distributions de phonon stationnaires correspondant à l'équilibre, il a conclu à l'inefficacité de ce processus. Nous examinons à nouveau ce problème en formant l'équation de Boltzmann qui décrit l'évolution de la distribution des phonons.

Considérons un cristal (sphère de 1 cm^3) d'alun de titane (spin 1/2) placé dans un thermostat de température T_0 (hélium liquide) et soumis à un champ magnétique $H' = H + h \cos \Omega t$. Nous supposons le champ alternatif parallèle au champ principal de sorte que nous étudions la relaxation non résonante.

Nous admettons, comme dans la théorie de Casimir [2], que le système des spins est en équilibre à une température variant harmoniquement

$$T_s = T + \theta \exp(i\Omega t) \qquad (\theta \ll T).$$

Si h est petit, la puissance cédée par les spins au réseau ($P_1 = \Omega\chi'' h^2/2$) est petite et la distribution des phonons $N(\omega)$ est la somme de la distribution de Bose $\mathcal{N}(\omega)$ et d'une perturbation $\psi(\omega)$, soit

$$N(\omega) = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1\right]^{-1} + \psi(\omega).$$

Nous supposons que les phonons appartiennent à des groupes d'ondes; ils sont ainsi localisés et N dépend de $\vec{r}$ ($\mathcal{N}$ dépend de $\vec{r}$ par l'intermédiaire de T). Cette distribution résulte des interactions des phonons avec les spins, avec d'autres phonons, avec les défauts du réseau, avec les parois du cristal. Nous admettons que $|\partial\psi/\partial\vec{r}| \ll |\partial\mathcal{N}/\partial\vec{r}|$; le flux d'énergie vers le thermostat est ainsi déterminé par le gradient de température créé par l'échauffement du cristal [$|\mathrm{grad}\, T| = P_1 r/3\,K$, où K est la conductivité thermique [3] égale à 10^6 ergs (s.cm.deg)$^{-1}$]. Nous obtenons ainsi une équation de transport

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_S + \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A + \left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_F + (v.\mathrm{grad}\, T)\frac{dN}{dT} = \frac{\partial N}{\partial t}, \qquad (1)$$

v est la vitesse de groupe des phonons ($2{,}3.10^5$ cm/s).

Nous admettons que la partie principale de la distribution est stationnaire et que la perturbation ψ varie harmoniquement,

$$\psi = \varphi \exp(i\Omega t).$$

$\partial N/\partial t]_S$ représente la variation par unité de temps de N due aux interactions des phonons avec les spins électroniques par l'intermédiaire du couplage spin-orbit. Van Vleck a montré que la fréquence $\omega_0 = 2\beta H'/\hbar$ des phonons créés (ou détruits) par les renversements des spins se situant en bas du spectre de Debye $g(\omega)$, ceux-ci sont peu nombreux. Leur durée de vie est donc brève et ils sont étalés sur une bande Δ. Supposons que ces dernières interactions soient directes [en fait il est possible qu'il y ait aussi un effet Raman, dû en particulier aux singularités de $g(\omega)$]. Soit $\alpha = \beta\ (H + h \cos \Omega t)/kT_s$. Nous négligeons dans α les termes du second ordre en h et θ; soit a la partie réelle de α. La valeur moyenne de $\partial N/\partial t]_S$ sur la bande Δ est

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right|_S = A[1 - \alpha(1 + 2\mathcal{N}(\omega_0)) - 2a\psi(\omega_0)].$$

Supposons le cristal isotrope. Les collisions entre phonons efficaces pour la relaxation sont celles qui font intervenir un phonon de la bande Δ et deux phonons haute fréquence. D'après les règles de sélection, les phonons de la bande Δ doivent être transversaux et les phonons haute fréquence longitudinaux. Nous considérons seulement les collisions qui conservent la quantité de mouvement, $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 0$. La variation de N due à ces collisions est de la forme

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A = B\int d\tau'\,\omega\omega'\omega''\,\delta(\omega + \omega' - \omega'')\,[(N+1)(N'+1)N'' - NN'(N''+1)]$$
$$+ \frac{1}{2}B\int d\tau'\,\omega\omega'\omega''\,\delta(\omega - \omega' - \omega'')\,[(N+1)N'N'' - N(N'+1)(N''+1)],$$

B est une constante caractérisant l'anharmonicité. N' désigne $N(\omega')$. En ne conservant que les termes linéaires dans la perturbation ψ et en remarquant que $\omega_0 \ll \omega_D$ (ω_D, fréquence de Debye), nous obtenons :

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_A = \begin{cases} B\displaystyle\int_{\omega_0+\frac{\Delta}{2}}^{\omega_D} d\omega'\,\omega'^4\psi(\omega')\,[2\mathcal{N}(\omega')+1] & (\omega \gg \omega_0), \\ \dfrac{1}{2}B\,\omega^2\psi(\omega)\,[2\mathcal{N}(\omega)+1]\,\omega_0^2\,\Delta & \left(\omega_0 - \dfrac{\Delta}{2} < \omega < \omega_0 + \dfrac{\Delta}{2}\right). \end{cases}$$

La résistivité thermique de l'alun de titane à la température de l'hélium est déterminée principalement par les collisions des phonons avec les fractures du cristal. La valeur de $\partial N/\partial t]_F$ due à ces collisions peut être obtenue en admettant qu'il lui correspond un temps de relaxation $3K/\rho^2 C$, où C est la chaleur spécifique du réseau $(2\pi^2 k^4 T^3/5\hbar^3\rho^3)$:

$$\left.\frac{\partial N}{\partial t}\right]_F = -\frac{\rho^2 C}{3K}\psi.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1) chaque terme par les expressions précédentes, l'équation peut être aisément résolue. Nous obtenons

$$\psi(\omega_0) = \frac{A[1-\alpha(1+2\mathcal{N}(\omega_0))]}{2Aa+\dfrac{v^2C}{3K}+i\Omega} + \frac{(v.\operatorname{grad}T)\,\hbar\omega\,\mathcal{N}(\omega_0)\,(\mathcal{N}(\omega_0)+1)}{kT^2\left[2Aa+\dfrac{v^2C}{3K}+i\Omega\right]}$$
$$+\frac{B(v.\operatorname{grad}T)}{2Aa+\dfrac{v^2C}{3K}+i\Omega}\int_{\omega_0+\frac{\Delta}{2}}^{\omega_D} d\omega'\,\frac{\hbar\omega'^5\,\mathcal{N}'(\mathcal{N}'+1)(2\mathcal{N}'+1)}{kT^2\left[-\dfrac{1}{2}B\omega'^2(2\mathcal{N}'+1)\,\omega_0^2\,\Delta+\dfrac{v^2C}{3K}+i\Omega\right]}.$$

Cette expression se simplifie si l'on remarque que

$$B\,\omega_D^2(2\mathcal{N}(\omega_D)+1)\,\omega_0^2\,\Delta \ll \frac{v^2C}{3K}.$$

Connaissant $\psi(\omega_0)$ nous pouvons évaluer la puissance cédée par les spins aux réseaux :

$$\mathcal{P} = \text{partie réelle de } \hbar\,\omega_0\,g(\omega_0)\,\Delta A[1-\alpha(1+2\mathcal{N}(\omega_0))-2a\psi(\omega_0)].$$

Le temps de relaxation correspondant à ce processus peut s'obtenir à l'aide de $\mathcal{P}$ par la méthode de Casimir. Nous pouvons aussi obtenir à partir de ce résultat une condition nécessaire pour que l'anharmonicité puisse assurer la relaxation. Il faut que l'énergie radiofréquence absorbée par cycle soit de l'ordre de l'énergie cédée par les phonons basse fréquence aux phonons haute fréquence

$$\mathcal{R} = \Omega\,\frac{\displaystyle\int_0^{\Omega^{-1}} \mathcal{P}\,dt}{2\pi P_1} \sim 1,$$

B est de l'ordre de $2\hbar\gamma^2/3Mv^5G\pi^2$, où M est la masse moyenne d'un ion, G le nombre d'ions par unité de volume et γ la constante de Grüneisen [4]. Nous obtenons $B \sim 2.10^{-55}$ (s)$^{-4}$ et $\mathcal{R} \sim 10^{-45}\,\omega_0^3\,\Delta$. Si H est égal au champ local (130 gauss), $\omega_0 = 2,4.10^9$; Δ est de l'ordre de 10^9, donc $\mathcal{R} \sim 10^{-8}$. En champ nul, l'anharmonicité est totalement inefficace. Si le champ appliqué est de 10 000 gauss, $\mathcal{R}$ est de l'ordre de 1. L'anharmonicité ne peut donc être efficace pour la relaxation que dans un champ très grand.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 724.

(2) CASIMIR, *Physica*, 5, 1938, p. 507.

(3) BIJL, *Physica*, 14, 1949, p. 684.

(4) KLEMENS, *Solid State Physics*, 7, p. 21, Academic Press, New-York, 1958.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité,*
Faculté des Sciences, Paris,
B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul du coefficient d'aimantation diamagnétique des molécules possédant des liaisons multiples.* Note de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul, compte tenu des directions des valences donne des résultats aussi satisfaisants que dans le cas où toutes les liaisons covalentielles sont simples et résout le problème de l'anisotropie diamagnétique.

Dans le calcul identique relatif aux molécules dont les atomes sont liés par de simples liaisons de covalence [*voir* ([1]) et ([2])], l'addition des coefficients d'aimantation des atomes libres, en raison de la faiblesse des énergies de liaison devant celles des électrons dans l'atome, aurait déjà pu donner une valeur très voisine des valeurs expérimentales, l'additivité des coefficients des atomes liés donnant la valeur correcte. Lorsque les liaisons sont multiples le problème se complique du fait que les orbitales p, orthogonales entre elles, et de symétrie non sphérique, surtout une fois liées, confèrent aux molécules une anisotropie électronique manifeste qui, naturellement, se répercute sur le diamagnétisme global.

Parfois, néanmoins, une sorte de symétrie apparaît comme c'est le cas pour CO_2, CS_2, le méthanal; parfois parce qu'il y a mésomérie, cas du benzène, du toluène, de l'oxyde nitreux, les résultats du calcul relatifs aux formes mésomères encadrent la valeur expérimentale permettant même d'en déduire le « poids » des diverses formes au moment de la mesure magnétique, proportion qui n'est pas forcément la même pour la molécule soumise ou non à un champ magnétique.

La méthode de calcul étant la même que pour les atomes simplement liés, on commence par déterminer les parts contributives de chaque électron s, qui ne dépendent pas de l'orientation de la molécule, et l'on en fait la somme.

On considère ensuite chaque électron p et l'on calcule la part qu'il prend au diamagnétisme total en examinant la plus grande section de son orbitale supposée perpendiculaire à la direction du champ magnétique de mesure. Mais alors les axes longitudinaux des autres orbitales p, c'est-à-dire les valences dirigées, font avec la direction du champ, un angle α. On multiplie par $\cos \alpha$ la contribution au diamagnétisme qu'ils auraient si on l'avait également calculée à partir de la section orthogonale au champ. Le calcul est parfaitement légitime puisque le diamagnétisme est proportionnel à l'aire de l'orbitale !

Après avoir fait la somme de toutes ces parts on a la contribution au diamagnétisme de tous les électrons p pour une orientation privilégiée. On calcule autant de sommes identiques qu'il y a d'électrons p à considérer. La moyenne de toutes ces valeurs ajoutée à la contribution des électrons s de tout à l'heure donne le coefficient diamagnétique moyen;

mais le calcul donnant, en premier lieu, le diamagnétisme selon une direction donnée résout le problème de l'anisotropie diamagnétique.

Le tableau qui suit donne les résultats concernant 11 corps variés d'énergie d'ionisation connue. On a pris pour CO_2 et CS_2 l'hybridation tétraédrique des orbitales $2p$ du carbone, pour le méthanal et l'éthylène l'hybridation trigonale, pour CO et l'acétylène, enfin, l'hybridation diagonale.

Pour les molécules comportant des liaisons semi-polaires on a supposé que l'atome donneur prenait à sa charge toute l'énergie de liaison : c'est le mode de calcul qui a donné les meilleurs résultats. Il va de soi qu'étant admis que les liaisons les plus solides sont celles concernant des électrons à énergies voisines, on a combiné entre eux les électrons de valence respectant cette règle.

Une application au diamagnétisme du soufre dans la molécule S_8 disposée en un cycle octogonal si particulier, avec des angles de valence de 105°, en admettant pour S_8 la même énergie d'ionisation que pour S_2, soit 10,7 eV et une énergie de liaison S—S de 2,775 eV, a donné $-15{,}865 . 10^{-6}$ alors que l'expérience, pour la variété α orthorhombique de ce métalloïde, accuse $-15{,}5 . 10^{-6}$.

Substance.	Formule.	$-10^6\chi$ calculé à partir des atomes : libres.	liés.	orientés.	Expérience.	Références.
Méthanal	H—C(=O)—H	21,964	18,839	–	18,496	(3)
Oxyde de carbone	$C\overset{\leftarrow}{\equiv}O$	17,196	15,041	10,068	9,8	(4)
Gaz carbonique	$O=C=O$	25,349	21,393	–	21	(4)
Sulfure de carbone	$S=C=S$	47,707	43,048	–	42,86	(5)
Acétylène	$HC\equiv CH$	22,854	18,764	12,311	12,5	(4)
Éthylène	$H_2C=CH_2$	27,622	21,956	16,082	15,5	(4)
Benzène	Kékulé	68,562	56,647	–	54,85	(4)
	Dewar	68,562	53,395	–		
Toluène	Kékulé	82,873	68,606	–	66,1	(4)
	Dewar	82,873	63,354	–		
Azote	$N\equiv N$	32,936	15,944	12,032	12,046	(4)
Oxyde nitreux	$N\equiv N\rightarrow O$	24,621	24,120	18,188	18,9	(4)
	$N\overset{\leftarrow}{=}N=O$	24,621	23,824	17,905		
Gaz sulfureux	$O\leftarrow S=O$	25,638	25,712	17,141	18,2	(4)
Soufre α dans S_8	–	19,332	18,834	15,865	15,5	(4)

Le calcul donnerait, pour le pour-cent de forme Kékulé, dans le benzène et le toluène respectivement 44,74 et 52,28 dans le champ magnétique.

(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179.
(2) C. Courty, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2740.
(3) G. Meslin, *Ann. Chim. Phys.*, 7, 1906, p. 145.
(4) G. Foëx, *Const. sélect. Diam. et Param.*, Masson, Paris, 1957.
(5) C. Courty, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1248.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

MAGNÉTISME. — *Les parois $k\pi$ dans les ferrites.*
Note (*) de M. **Max Paulus**, transmise par M. Louis Néel.

On montre expérimentalement qu'il se forme, dans les matériaux ferrimagnétiques, des parois appelées $k\pi$ qui sont composées de plusieurs parois à 180°.

Nous avons déjà signalé en 1957 [1], [2] qu'on observe, parmi les figures de poudre obtenues sur des monocristaux massifs de ferrite de nickel, des parois fixes et des arrangements de domaines que nous avons justifiés par l'hypothèse de parois multiples, $k\pi$ (k étant un nombre entier pair ou impair).

Lorsque deux parois à 180° se rapprochent, sous l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$ (*fig.* 1 et 2), deux mécanismes peuvent avoir lieu selon le signe de $(d\theta/dx)$ de chaque paroi. Dans cette expression, $d\theta$ est l'angle que font entre elles les projections de deux vecteurs aimantation voisins sur le plan médian de chaque paroi, dx est la distance des projections de ces deux mêmes vecteurs sur le plan XOY. (x) et (θ) sont comptés positivement, d'une part, suivant $\overrightarrow{OX}$, d'autre part, dans le sens de rotation qui amène $\overrightarrow{OY}$ sur $\overrightarrow{OZ}$.

1. *Rapprochement de deux parois de signe opposé.* — Dans cette représentation (*fig.* 1, parois A et C), quand les deux parois sont proches l'une de l'autre, le retournement des spins antiparallèles au champ appliqué, et compris entre les deux parois, entraîne une diminution de l'énergie d'échange, puisque $|d\theta/dx|$ décroît. Ce modèle permet la disparition des parois dans des champs faibles, de l'ordre par exemple d'une dizaine d'œrsteds dans notre cas particulier.

2. *Rapprochement de deux parois de même signe.* — Il est facile de voir que, dans ce cas (*fig.* 2, parois B et D), le rapprochement des parois, sous l'influence du champ, entraîne une augmentation de $|d\theta/dx|$, donc un accroissement de l'énergie d'échange. On conçoit donc, qu'à la limite du rapprochement, une double paroi se forme qui ne peut disparaître que pour un champ bien plus élevé que dans le cas précédent. En pratique, ne disposant sous le microscope que de champ de l'ordre de 500 Oe, nous nous n'avons pu obtenir la disparition de telles parois.

Deux parois de même signe peuvent donc être contiguës, formant une paroi $k\pi$, avec $k = 2$, séparant deux domaines dont les aimantations sont parallèles.

Nous ferons deux remarques concernant ces parois $k\pi$.

1° Quand on supprime le champ appliqué, les deux parois à 180° d'une paroi 2π devraient s'éloigner l'une de l'autre. Or elles restent contiguës, même sans champ extérieur.

2° La formation d'une paroi $k\pi$, avec $k \geq 2$, ne peut être envisagée

que si le champ permettant « l'ouverture » d'une paroi fixe est supérieur à celui nécessité par le déplacement d'une paroi simple; c'est bien ce que nous a donné l'expérience. Il doit donc être possible, en appliquant successivement des champs parallèles et antiparallèles, d'empiler des parois les unes contre les autres et de donner ainsi à k des valeurs élevées, à condition toutefois de créer des parois de signe convenable. Ces expériences sont en cours. Il est possible que des défauts cristallins favorisent la formation des parois $k\pi$, mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu mettre ces défauts en évidence, même au microscope électronique.

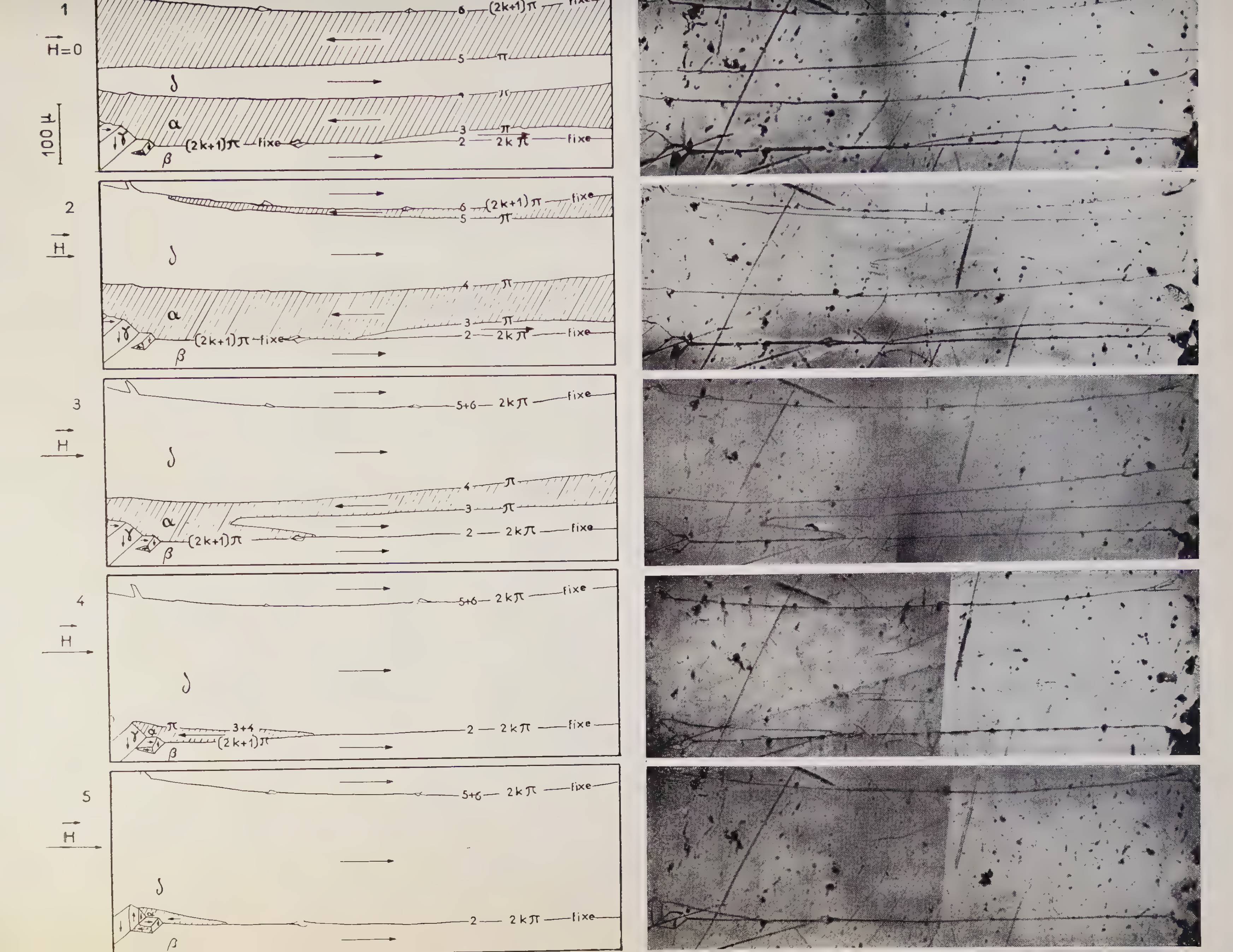
Vérifications expérimentales de l'existence $k\pi$. — Les observations ont été faites sur un monocristal de ferrite de nickel, contenant moins de 0,5 % en poids de cobalt et pour lequel : $k = 4.10^3$ ergs/cm³, $\lambda_{100} = -250.10^{-6}$. Les directions de facile aimantation sont $\langle 100 \rangle$ et le plan d'examen est un plan $\{100\}$ obtenu par clivage. La région du cristal étudiée (*fig.* 3) est la moitié inférieure gauche du photomontage (*pl.* 1), présenté dans une Note antérieure (²). La direction et le sens de l'aimantation ont été déterminés par l'action dans chaque domaine d'un pôle magnétique très fin.

1° Les cinq micrographies de la figure 3 montrent le déplacement des parois 3, 4 et 5 sous l'effet d'un champ $\vec{H}$, parallèle au vecteur aimantation du domaine (δ), qui croît de la micrographie 1 (*en haut*), à la micrographie 5 (*en bas*). Les parois 2 et 6 restent immobiles et elles sont, dans l'ensemble, plus larges que les parois mobiles 3, 4 et 5 (*voir* micrographie 1).

La paroi fixe 6 sépare deux domaines dont les vecteurs aimantation sont antiparallèles, il s'agit d'une paroi $(2k+1)\pi$. Les micrographies 1, 2, 3 (*fig.* 3) mettent en évidence le déplacement de la paroi 5 à 180°, qui fusionne avec la paroi fixe, en transformant cette dernière en paroi $2k\pi$ visible sur la micrographie 3 (*fig.* 3).

La paroi fixe 2 est une paroi $2k\pi$ dans sa partie droite et $(2k+1)\pi$ dans sa partie gauche. Sur la micrographie 4 (*fig.* 3), le domaine (γ) ferme le flux entre les domaines (α) et (β), dont les vecteurs aimantation sont antiparallèles. Si le vecteur aimantation dans le domaine (δ) est bien parallèle à celui du domaine (β) (cas d'une paroi $2k\pi$), toute diminution de volume du domaine (α) doit entraîner un réarrangement dans le domaine de fermeture (γ), afin d'éviter l'apparition de charges magnétiques libres sur la paroi (γ/δ). C'est ce que nous observons sur la micrographie 5 (*fig.* 3) ou à plus fort grossissement sur la figure 4. Dans sa partie droite, la paroi 2 est effectivement une paroi $2k\pi$ séparant deux domaines d'aimantation parallèle. L'interprétation des domaines de fermeture est donc bien en accord avec l'hypothèse d'une paroi $2k\pi$, dans la partie droite de la paroi 2. Mais il ne nous a pas été possible de préciser la valeur de k, ni de savoir si la paroi 6 a gagné ou perdu une unité.

2° Nous avons pu, en appliquant un champ antiparallèle aux directions d'aimantation, provoquer le dédoublement d'une paroi $k\pi$ comme le


1
H=0
100 μ
2
H
3
H
4
H
5
H
fixe
2kπ
(2k+1)π
π
5+6
3+4
α
β
γ
δ

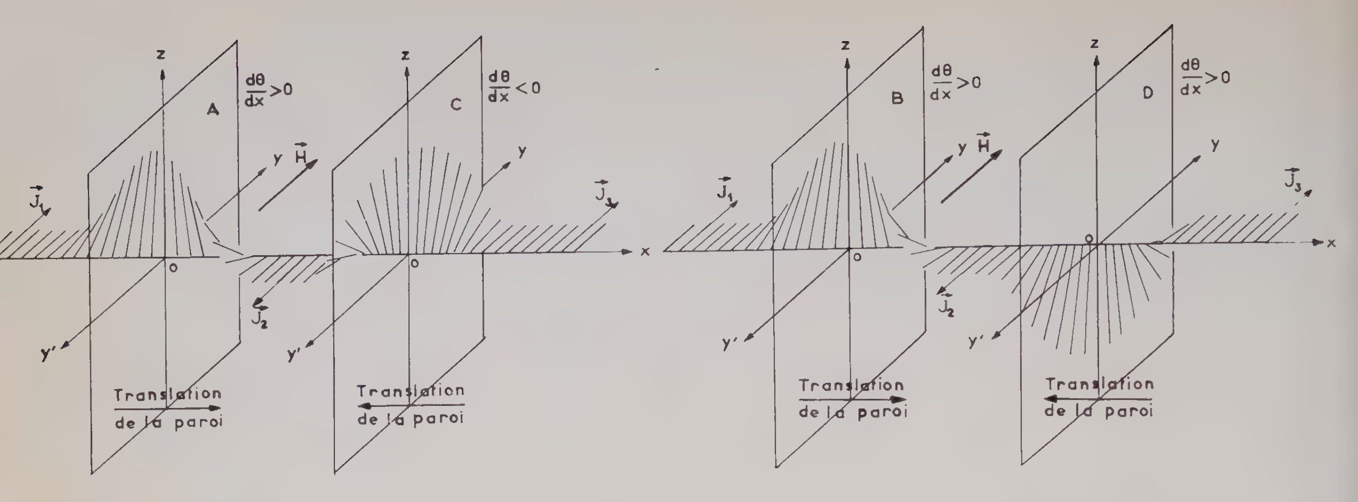


Fig. 1. — Parois de sens opposés.

Fig. 2. — Parois de même sens.

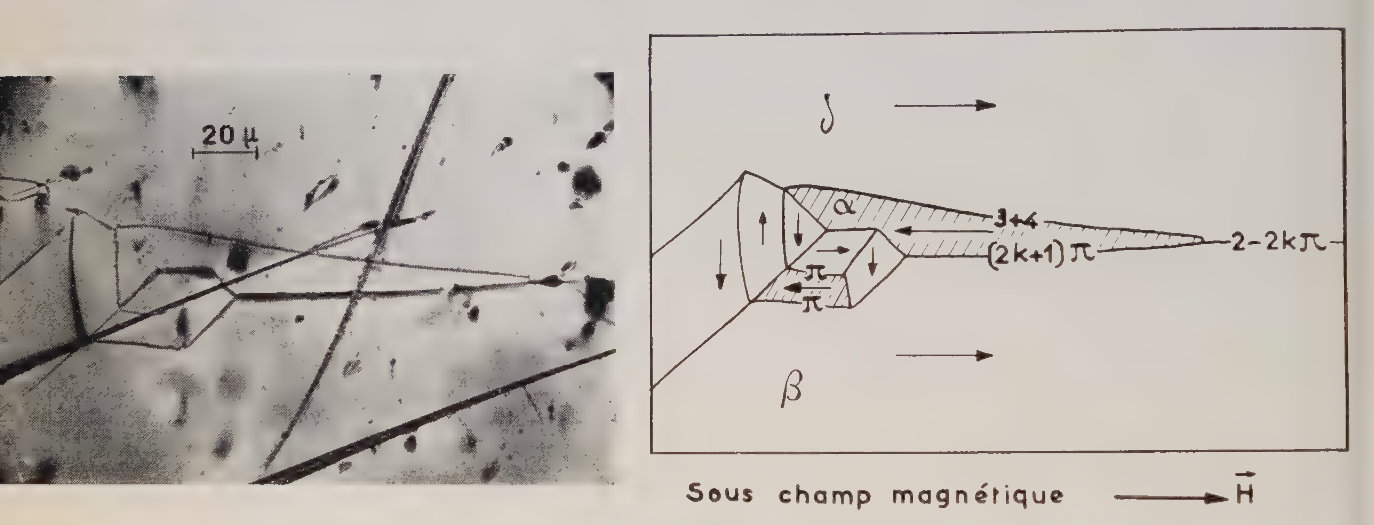


Fig. 4. — Détail de la microphotographie n° 5 de la figure 3.

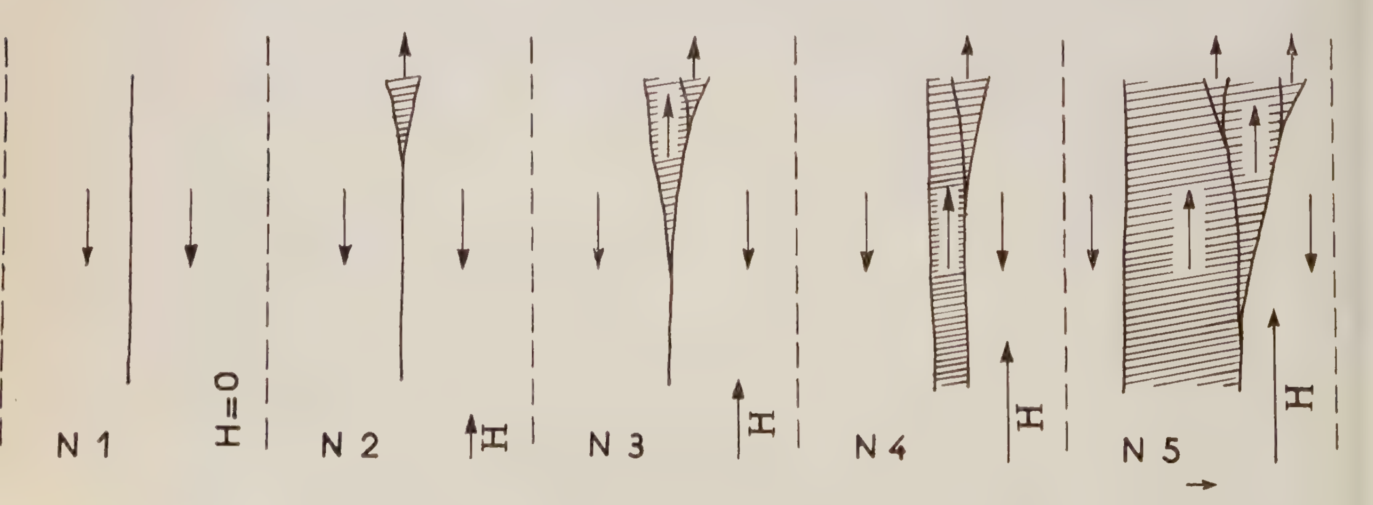


Fig. 5. — Ouverture d'une paroi $2k\pi$ en fonction du champ $\vec{H}$.

montrent les cinq schémas (*fig.* 5). Dans cet exemple, chaque paroi apparemment élémentaire est une paroi $2k\pi$, sauf les deux parois extrêmes qui sont des parois $(2k+1)\pi$, k pouvant être nul. La paroi mère serait donc une paroi $2k\pi$ avec $2k \geq 8$. En examinant attentivement la paroi 6 (*pl.* 3), à son extrémité droite, on observe un dédoublement qui ne s'est d'ailleurs pas modifié pendant la variation du champ.

3° Sous l'influence d'un champ normal à la paroi, le dépôt de magnétite sur une paroi 2π doit être renforcé ou annulé, selon le sens du champ appliqué, puisque cette paroi 2π fait apparaître deux lignes de pôles magnétiques, l'une positive, l'autre négative. Nous n'avons pu observer ce phénomène que dans quelques cas assez rares, car il ne peut se produire que pour $k = 2$.

Quelques autres particularités des parois dans les ferrites. — 1° On observe souvent des parois à 180°, mobiles sous l'action d'un champ magnétique et qui changent de signe plusieurs fois dans leur longueur. On met en évidence ce phénomène en appliquant un champ normal à la surface d'examen, le dépôt de magnétite se renforce ou disparaît selon le signe de la paroi.

2° Quand on applique un champ parallèle à la direction d'aimantation et au plan d'examen, le dépôt de magnétite sur certaines parois est renforcé, ou disparaît sur place, selon le sens du champ. Quand on examine ces parois dans un plan normal aux directions d'aimantation, elles apparaissent complexes et nous n'avons pu jusqu'ici les interpréter. Mais ces parois ne présentent pas les caractéristiques des parois $k\pi$.

L'existence des parois $k\pi$ semble être un phénomène assez général dans les matériaux ferrimagnétiques, c'est ainsi que nous avons mis en évidence, sur la magnétoplombite, des parois de même signe, contiguës, avec $k = 2$, qui ne disparaissent pas, même dans un champ de 2 000 Oe parallèle à la direction de facile aimantation. A notre connaissance, l'existence des parois $k\pi$ n'a pas encore été signalée dans les matériaux ferromagnétiques, abstraction faite des métaux en couche mince dont l'énergie magnétostatique des parois n'est plus négligeable ([3]).

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) Ch. Guillaud et R. Vautier, *Colloque National du Magnétisme*, Strasbourg, 8-10 juillet 1957.

([2]) M. Paulus, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2227.

([3]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 17, n° 3, 1956, p. 250-255.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'un modèle statistique introduit par les techniques de temps de vol ou par l'étude des fluctuations de temps de transit.* Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Pierre Dumontet**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie un modèle statistique introduit par l'étude des fluctuations de temps de transit ou par les techniques de temps de vol. Il s'agit de déduire la loi de probabilité de retards aléatoires de l'étude de corrélations entre une suite d'événements poissoniens et la suite qui s'en déduit par application à chacun d'eux de retards indépendants obéissant à la loi cherchée.

1. *Introduction.* — La physique introduit souvent des modèles statistiques du type suivant : soit une suite d'événements identiques $\ldots\mathcal{M}_j, \mathcal{M}_{j+1}\ldots$ intervenant à des instants aléatoires poissoniens $\ldots t_j, t_{j+1}\ldots$. Chaque $\mathcal{M}_j$ déclenche un événement retardé $\mathcal{N}_j$ intervenant en $s_j = t_j + \varphi_j$, les φ_j étant des variables aléatoires indépendantes des t_j, indépendantes entre elles et de même loi. Il s'agit de déduire la loi des φ de l'étude de la corrélation entre deux fonctions aléatoires du temps $X(t)$ et $Y(t)$ respectivement liées à l'ensemble des $\mathcal{M}_j$ et à celui des $\mathcal{N}_j$. On rencontre de tels problèmes, notamment à propos des fluctuations de temps de transit ou des techniques de temps de vol.

Cette Note est relative au modèle précis ci-dessous défini :

a. La suite des t_j est stationnaire, de densité constante ρ_0.

b. φ admet une densité de probabilité $g(\varphi)$.

c. Soient $\ldots\xi_j\ldots$ et $\ldots\theta_j\ldots$ les suites déduites respectivement des $\ldots t_j\ldots$ et des $\ldots s_j\ldots$ par suppression aléatoire de certains de ces instants, la probabilité de conserver un t_j (ou un s_j) étant égale à p_μ (ou à p_ν) et les tirages au sort correspondants étant indépendants entre eux et indépendants des t_j et des s_j; p_μ et p_ν représentent, par exemple, des probabilités de comptage de particules.

d. $R(t)$ et $S(t)$ étant des fonctions certaines soumises à des conditions très générales de régularité et de convergence, on pose

$$X(t)=\sum_j R(t-\xi_j) \qquad \text{et} \qquad Y(t)=\sum_j S(t-\theta_j).$$

2. *Résultats généraux.* — La fonction caractéristique $\Psi[u_1, \ldots, u_k; u'_1, \ldots, u'_L]$ relative à $X(t_1), \ldots, X(t_K); Y(t'_1), \ldots, Y(t'_L)$ est donnée par

$$(2)\qquad \operatorname{Log}\Psi=\rho_0\int_{-\infty}^{+\infty}\Bigg[\left(p_\mu\, e^{i[u_1R(t_1-\xi)+\ldots+u_KR(t_K-\xi)]}+1-p_\mu\right) \times\left(p_\nu\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i[u'_1S(t'_1-\theta)+\ldots+u'_LS(t'_L-\theta)]}g(\theta-\xi)\,d\theta+1-p_\nu\right)-1\Bigg]\,d\xi.$$

3. *Détermination de $g(\tau)$ à partir de la corrélation* $E\{X(t)\,Y(t+\tau)\}$;

(E, espérance mathématique). — On a

$$\text{(3)}\qquad E\{X(t)\,Y(t+\tau)\} = \rho_0 p_\mu p_\nu \left[\rho_0 ab + \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varphi)\, C(\tau-\varphi)\, d\varphi\right],$$

avec

$$\text{(4)}\qquad C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\theta)\, S(\theta+\tau)\, d\theta; \qquad a = \int_{-\infty}^{+\infty} R(t)\, dt; \qquad b = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t)\, dt.$$

La relation (3) donnera $g(\tau)$ simplement si R et S, donc C, sont des fonctions « voisines » de fonctions de Dirac (ne différant de zéro que sur un intervalle de temps petit à l'échelle des variations de g).

4. *Étude complète d'un cas particulier.* — *a.* On suppose que R et S s'identifient avec la fonction φ égale à 1 pour $|t| \leq \delta/2$ et nulle pour $t > \delta/2$ [$g(\tau)$ variant peu sur tout intervalle δ]. D'autre part, expérimentalement, on remplacera toujours la détermination de $E\{X(t)\,Y(t+\tau)\}$ par celle de la moyenne temporelle

$$\text{(5)}\qquad Z(T,\tau) = \frac{1}{T}\int_0^T X(t)\,Y(t+\tau)\, dt.$$

On trouve alors pour $E\{Z\}$ et pour l'écart-type correspondant σ_Z :

$$\text{(6)}\qquad E\{Z\} = \rho_0 p_\mu p_\nu \delta^2 [g(\tau) + \rho_0],$$

$$\text{(7)}\qquad \sigma_Z^2 = \frac{2}{3T}\rho_0 \delta^3 p_\mu p_\nu \Big\{ g(\tau)\,[1 + 3(p_\mu + p_\nu)\rho_0\delta] + \rho_0\left[1 + \frac{3}{2}\rho_0\delta(p_\mu + p_\nu + 2p_\nu p_\mu) + \frac{3}{2}\rho_0 p_\mu p_\nu \delta \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau+\alpha)\, g(\tau-\alpha)\, d\alpha\right\}.$$

Si $\rho_0 \delta p_\mu \ll 1$ et $\rho_0 \delta p_\nu \ll 1$ [ρ_0 assez faible pour que les fonctions φ interfèrent très peu entre elles dans $X(t)$ et dans $Y(t)$], on a

$$\text{(8)}\qquad \sigma_Z^2 \approx \frac{2}{3T}\rho_0 \delta^3 p_\mu p_\nu \left\{ g(\tau) + \rho_0 + \frac{3}{2}\rho_0 p_\mu p_\nu \delta \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau+\alpha)\, g(\tau-\alpha)\, d\alpha \right\}.$$

b. Dans le cas du modèle particulier considéré dans ce paragraphe (emploi des fonctions φ), on peut (utilisation des simplifications techniques introduites par l'usage des corrélateurs binaires) remplacer X (et Y) par $\underline{X}$ (et $\underline{Y}$) qui valent 0 ou 1 selon que X (ou Y) sont nuls ou différents de zéro. Les méthodes qui conduisent à (2) donnent, au prix de quelques généralisations, la nouvelle fonction caractéristique. A titre d'exemple d'application, on trouve alors, pour $|t - t'| > \delta$:

$$E\{\underline{X}(t)\,\underline{Y}(t+\tau)\} = \{e^{\rho_0\delta[\delta p_\mu p_\nu g(\tau) - p_\nu - p_\mu]} - 1\} - \{e^{-\rho_0\delta p_\nu} - 1\} - \{e^{-\rho_0\delta p_\mu} - 1\}.$$

Naturellement, pour $\rho_0 \delta p_\mu \ll 1$ et $\rho_0 \delta p_\nu \ll 1$, $E\{\underline{X}(t)\,\underline{Y}(t+\tau)\}$ s'identifie avec $E\{X(t)\,Y(t+\tau)\}$.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la stabilisation des alimentations de tension continue.*
Note (*) de MM. **Étienne Cassignol**, **Georges Giralt** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent le diagramme fonctionnel d'un stabilisateur de tension, étudient le système sous les angles asservissement et régulateur et en déduisent pour le fonctionnement à vide et en charge des procédés commodes de stabilisation.

Une alimentation stabilisée peut, sous sa forme la plus générale, être représentée conformément à la figure 1.1 où l'on reconnaît en V_1 la tension de la source continue non stabilisée, en V_2 la tension stabilisée, en RS et RP les régulateurs série et parallèle.

Sur la figure 1.2 on a représenté le diagramme fonctionnel correspondant, où ne figure qu'un seul régulateur série, avec son amplificateur en tension G_v et sa source de référence V_r. Ce faisant, on ne limite pas pour autant la généralité du schéma, car un régulateur parallèle d'impédance d'entrée R_e dont l'amplificateur de courant a pour gain G_c est équivalent à un régulateur série de gain en tension $G_v = (R/R_e)\, G_c$.

A partir de ce schéma on obtient l'équation de fonctionnement de l'alimentation stabilisée

$$(1) \qquad V_2\left[1 + \frac{R}{Z_0} + HG_v\right] = V_1 - RI_2 + G_v V_r.$$

Du point de vue asservissement, la fonction de transfert de l'alimentation fonctionnant à vide est

$$(2) \qquad \left[\frac{\Delta V_2}{\Delta V_r}\right]_{\Delta V_1 = 0} = \frac{G_v}{1 + \dfrac{R}{Z_0} + HG_v}.$$

Du point de vue régulateur, c'est-à-dire pour $\Delta V_r = 0$, on aura

$$(3) \qquad \left(\frac{\Delta V_2}{\Delta V_1}\right)_{\Delta I_2 = 0} = \frac{1}{A} = \frac{1}{1 + \dfrac{R}{Z_0} + HG_v},$$

$$(4) \qquad -\left(\frac{\Delta V_2}{\Delta I_2}\right)_{\Delta V_1 = 0} = r = \frac{R}{1 + \dfrac{R}{Z_0} + HG_v};$$

A étant le coefficient de régulation amont;
r la résistance de sortie de l'alimentation.

Pour $Z_0 = \infty$, et en l'absence de circuits correcteurs, le système sera instable car les performances de l'alimentation nécessitent un gain en boucle ouverte élevé, donc un nombre d'étages d'amplification également élevé. La somme des déphasages dus à chaque étage sera à l'origine des oscillations. Le lieu de transfert sera représenté par une courbe ayant l'allure figurée en 2.1 *a*. Pour rendre l'alimentation utilisable, on peut

songer à mettre entre ses bornes de sortie une capacité C_0 telle que la courbe laisse à gauche le point -1, une capacité étant, de toute façon, nécessaire pour la régulation en haute fréquence. Mais il faut éviter que la valeur de cette capacité conduise à un lieu de transfert tel que 2.1 *b*. Les performances de l'alimentation seraient dans ce cas traduites par les courbes 2.2 *b* et 2.3 *b* obtenues à partir de (3) et (4) où Z_0 comprend en particulier $jC_0\omega$. Elles sont très mauvaises : pour la pulsation ω_0 où le lieu passe par l'origine l'impédance de sortie est égale à l'impédance série

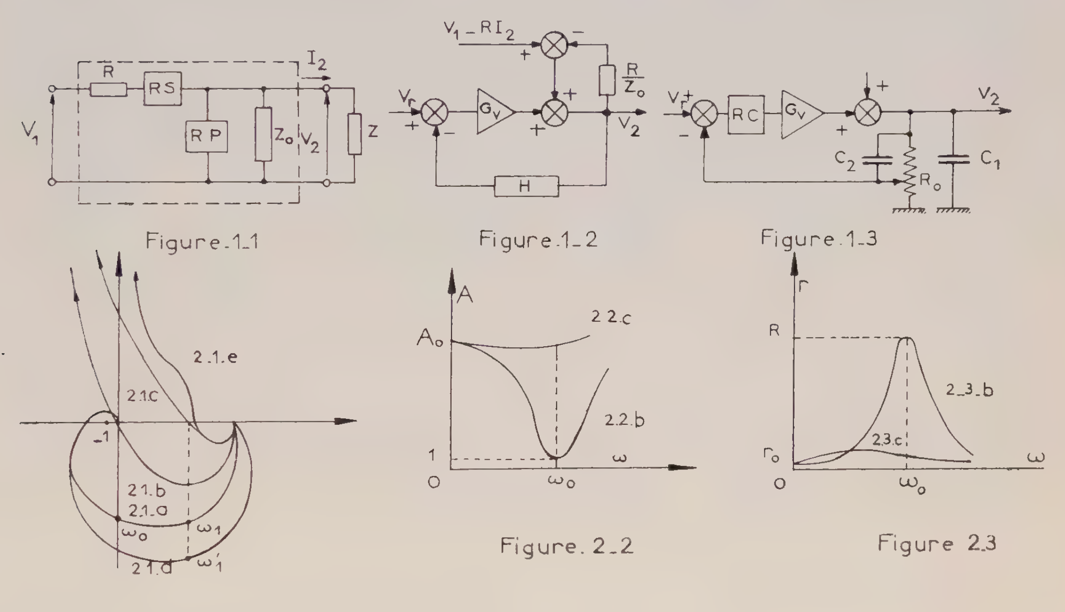


Figure.1_1 Figure.1_2 Figure.1_3

Figure.2_1 Figure. 2_2 Figure 2.3

de l'alimentation, laquelle, aux environs de cette fréquence, n'est donc plus stabilisée.

La chute du coefficient de régulation amont serait moins gênante car la présence d'un filtre après la cellule redresseuse limite, de toute façon, la bande passante de l'alimentation vis-à-vis des perturbations amont.

On choisira donc la capacité de valeur C_1 telle qu'on ait un lieu de transfert ayant l'allure 2.1 *c*. A et *r* sont alors représentés par les courbes 2.2 *c* et 2.3 *c*.

Toutefois, il faut noter qu'une charge constituée de capacités et d'inductances peut annuler pour une certaine bande de fréquence l'action de C_1. Il est, par suite, absolument nécessaire lorsque le système doit alimenter une charge quelconque de satisfaire à la condition : $1 + \mathcal{R}_e[HG(\omega)] > 0$. Cette inégalité constitue évidemment une condition suffisante de stabilité. Il en résulte que l'insertion d'un réseau correcteur convenable conduit à un fonctionnement stable sur toute charge passive.

On peut encore améliorer les performances de l'alimentation en tenant compte des deux remarques suivantes :

Considérons le schéma de la figure 1.3, la capacité C_1 joue le rôle décrit précédemment. La capacité C_2 constitue, avec le pont diviseur R_0, un réseau à avance de phase qui transformerait s'il était seul, la courbe 2.1*a* en la courbe 2.1*d*, son intérêt est qu'il permet de diminuer la valeur de la capacité C_1 : en effet, si l'on veut que le lieu de transfert coupe l'axe réel à une certaine distance de l'origine, bien que la quantité $C'_1\,\omega'_1$ soit supérieure à $C_1\omega$ on peut faire en sorte que ω'_1 soit bien supérieur à ω_1 pour qu'en définitive on ait $C'_1 < C_1$.

Un autre réseau correcteur (du type à avance-retard) rendrait le maximum de r dont l'ordre de grandeur a été obtenu avec les conditions précédentes, aussi plat que possible, en donnant au lieu de transfert l'allure de la courbe 2.1 *e*.

L'analyse détaillée du fonctionnement en charge est évidemment fonction de la nature de celle-ci. Comme nous l'avons vu, les procédés décrits conduisent à un fonctionnement stable et à bonnes performances sur toute charge passive.

Il faut, de plus, envisager l'hypothèse de l'alimentation d'une charge active susceptible d'osciller lorsqu'elle est fermée sur une impédance de valeur supérieure à z_0. La condition de stabilité du système est alors liée à l'inégalité $r < z_0$. Par suite, l'alimentation de toute charge active pose le problème du choix du stabilisateur de tension.

(*) Séance du 8 février 1960.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., Toulouse.*)

THÉORIE DES PLASMAS. — *Étude d'une colonne de plasma alimentée en continu et soumise à un champ électromagnétique : condition d'existence de solutions maxwelliennes non centrées; équations aux densités.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une colonne cylindrique de plasma binaire, complètement ionisé, est soumise à l'action de champs extérieurs appliqués, constants, axiaux : magnétique $\mathbf{B}_e$ et électrique $\mathbf{E}_e$, uniformes en dehors du plasma. $\mathbf{B}_e$ assure le confinement de la colonne : β, pression cinétique au « cœur » du plasma (en $r = r_0$, *cf.* ci-dessus)/pression magnétique à l'extérieur, est < 1. Ce confinement, toutefois, est imparfait : des particules (électrons et ions) diffusent, perpendiculairement à $\mathbf{B}_e$, i. e. radialement. Si le plasma est alimenté en continu par un pinceau cylindrique axial neutre, de rayon r_0, fournissant, par unité de longueur des flux $\Phi_e = \Phi_i = \Phi$ d'électrons et d'ions, un régime permanent peut s'établir. Il est caractérisé au point de vue géométrique par la densité $\mathcal{N}$, au point de vue dynamique par la vitesse de diffusion $\mathcal{V}$.

$\mathcal{N}$ a deux composantes n_e et n_i, densités électronique et ionique, fonctions de la seule distance à l'axe r (on pose $\partial/\partial z = 0$, négligeant les effets de bouts). Elles prennent en $r = r_0$ la valeur $n_{e0} = n_{i0}$. Quelles sont leurs variations avec r ? Une frontière apparaît-elle ? Y-a-t-il partout neutralité électrique $[n_e(r) \equiv n_i(r)]$? $\mathcal{V}$ à six composantes v_{e_r}, v_{e_θ}, v_{e_z}, v_{i_r}, v_{i_θ}, v_{i_z}, fonctions de r. Quelles sont leurs expressions, et, en particulier, celles de v_{e_r} et v_{i_r} qui mesurent l'écart au confinement parfait ?

Dans cette première Note, on établit les équations aux densités : on utilise les équations de Fokker-Planck, auxquelles on cherche des solutions maxwelliennes non centrées. Chemin faisant, une condition d'existence de telles solutions apparaît, que n'avait pas mis en évidence K. M. Watson dans un article où il envisageait ce type de solutions [1]. Une étude aux premier ordre en $\mathcal{V}$ sera faite dans une prochaine publication, qui permettra de répondre aux questions ci-dessus.

On part des deux équations de Fokker-Planck, électronique et ionique avec des tenseurs de diffusion correspondant aux hypothèses les plus simples : particules de champ non relativistes, non corrélées, dont les trajectoires, assimilées à des droites à l'intérieur de la sphère de Debye, ne sont pas modifiées par la particule test. Les champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$ introduits sont les valeurs moyennes des champs réels, instantanés, à l'intérieur du plasma, moyennes prises sur un intervalle de temps $\mathfrak{T} \gg \tau$, période caractéristique des fluctuations microscopiques de vitesse, au point envisagé. Ce procédé n'est légitime que si $\mathbf{E}_e$ et $\mathbf{B}_e$ sont lentement variables, plus précisément de période $\Theta \gg \mathfrak{T}$. La définition de τ est assez floue, son ordre de grandeur est fixé par $1/\nu_{D_{ei}}$, $\nu_{D_{ei}}$ fré-

quence de relaxation vis-à-vis de la diffusion (en vitesse) des électrons par les ions. On fera les calculs avec $\mathbf{E}_e$ et $\mathbf{B}_e$ constants, les résultats ne sont pas, qualitativement, modifiés, tant que $\Theta \gg \tau$.

On cherche des solutions indépendantes du temps, normales sphériques non centrées dans l'espace hodographe, qu'on peut baptiser « maxwelliennes non centrées ». Les deux équations de transport de la quantité de mouvement se présentent alors, dans un référentiel cylindrique, sous la forme $f(\mathcal{V}) = \mathcal{B}$, où f est une application linéaire de l'espace vectoriel à six dimensions F auquel appartiennent $\mathcal{V}$ et $\mathcal{B}$, sur un espace à cinq. La relation de dépendance linéaire $\mathcal{B} \in f(\mathrm{F})$ s'écrit

$$\begin{aligned}\delta \equiv -ab(n_i - n_e)\Big[& bh\mathrm{E}_z\{a^2(n_i-n_e)^2+b^2\} \\ &+ g\{v'_{e_r} n_i abh\mathrm{E}_z + v'_{e_\theta} h\mathrm{E}_z[n_e a^2(n_i-n_e)-b^2]\} \\ &+ \mathrm{G}\{v'_{i_r} n_e abh\mathrm{E}_z + v'_{i_\theta} h\mathrm{E}_z[n_i a^2(n_i-n_e)+b^2]\} \\ &+ g\mathrm{G}\{v'_{e_r} v'_{i_\theta} ahn_i\mathrm{E}_z - v'_{e_\theta} v'_{i_\theta} bh\mathrm{E}_z\}\Big] \\ +\Big[& gbn_e v'_{e_z} n_i a\left(\frac{n'_e}{n_e}+\frac{n'_i}{n_i}\right) + \mathrm{G}bn_i v'_{i_z} n_e a\left(\frac{n'_e}{n_e}+\frac{n'_i}{n_i}\right) \\ &- g\mathrm{G}\left\{n_i v'_{e_\theta} v'_{i_z} an_e\left(\frac{n'_e}{n_e}+\frac{n'_i}{n_i}\right) + n_e v'_{e_z} v'_{i_\theta} an_i\left(\frac{n'_e}{n_e}+\frac{n'}{n_i}\right)\right\}\Big] \equiv 0,\end{aligned}$$

où

$$a = \frac{\mathrm{A}}{k^2T^2},\qquad b = \frac{e\mathrm{B}}{kT},\qquad g = \frac{m}{kT},\qquad \mathrm{G} = \frac{\mathrm{M}}{kT},$$

$$h = \frac{e}{kT},\qquad \mathrm{A} = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^4\,\frac{\ln\Lambda}{6\pi^{\frac{3}{2}}\varepsilon_0^2},\qquad {}' = \frac{d}{dr};$$

e et m désignent la charge et la masse de l'électron, M la masse de l'ion (supposé hydrogénoïde), kT les températures cinétiques électronique et ionique qu'on suppose égales et indépendantes de r. On voit que la neutralité électrique $[n_e(r) \equiv n_i(r)]$ seule n'entraîne pas $\delta \equiv 0$. Il est un cas particulier intéressant où cette intégrale première est satisfaite : c'est le cas des solutions « planes » $v_{e_z} = v_{i_z} = 0$, avec $\mathrm{E}_z = 0$, donc $\mathbf{E}_e = 0$, d'après le théorème de Faraday. On se limite à ce cas. L'élimination de v_{e_r}, v_{e_θ}, v_{i_r}, v_{i_θ} entre les équations de transport de l'unité et de la quantité de mouvement, conduit alors, une fois a explicité en fonction de n_e, à un système différentiel $\mathcal{D}(\mathcal{N})$ qui, couplé aux équations de Gauss et d'Ampère, définit les fonctions $n_e(r)$ et $n_i(r)$.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) *Séminaire sur la physique des plasmas*, 4, Los Alamos, 1955.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mesure de la densité électronique d'un plasma en évolution. Les dispositifs expérimentaux.* Note (*) de MM. **Terenzio Consoli** et **Michel Dagai**, présentée par M. Francis Perrin.

Les dispositifs expérimentaux qui sont décrits permettent la mesure des densités électroniques dans l'intervalle 10^{16} e/m^3 à 10^{20} e/m^3.

Principe des dispositifs expérimentaux. — Nous pourrons atteindre la mesure de la rotation du plan de polarisation par la mesure du déphasage que prennent les deux vibrations circulaires incidentes l'une par rapport à l'autre à la traversée du milieu.

Deux cas peuvent se présenter :

— le milieu possède un pouvoir rotatoire indépendant ou qui varie lentement en fonction du temps;

— le milieu possède un pouvoir rotatoire qui varie rapidement en fonction du temps.

Le montage décrit peut être utilisé pour l'un ou l'autre de ces deux cas Il est représenté sur le schéma I.

Le montage est constitué par deux groupes fonctionnels : un groupe hyperfréquence et un groupe changeur de fréquence.

Le groupe hyperfréquence fonctionne sur une longueur d'onde de 4 mm. Un oscillateur délivre une onde entretenue qui attaque un système émetteur constitué par un ensemble cornet-lentille électromagnétique définissant un faisceau électromagnétique de 5° d'ouverture. La lentille, à indice constant est formée de plaques parallèles équidistantes.

Le système récepteur est à symétrie axiale. Il est formé d'une lentille électromagnétique à trous cylindriques (indice constant) d'un cornet de section carrée ou cylindrique et d'un élément séparateur, qui permet la décomposition de l'onde en deux composantes perpendiculaires.

Le groupe changeur de fréquence transmet l'information constituée par la valeur du déphasage des deux composantes, tout en abaissant la fréquence porteuse de cette information, ce qui permet d'appliquer facilement aux plaques verticales et horizontales d'un oscilloscope des tensions qui sont les images des composantes mesurées. On peut ainsi, soit étudier ces composantes en fonction du temps, soit reconstituer l'ellipse de polarisation.

Le montage expérimental représenté (schéma II) permet d'étudier séparément la propagation des deux vibrations privilégiées droite ou gauche et de mesurer leurs indices, soient n_g et n_d. Une onde plane de polarisation circulaire gauche ou droite attaque le milieu doué de pouvoir rotatoire. Le système récepteur à symétrie axiale déjà décrit sépare l'onde

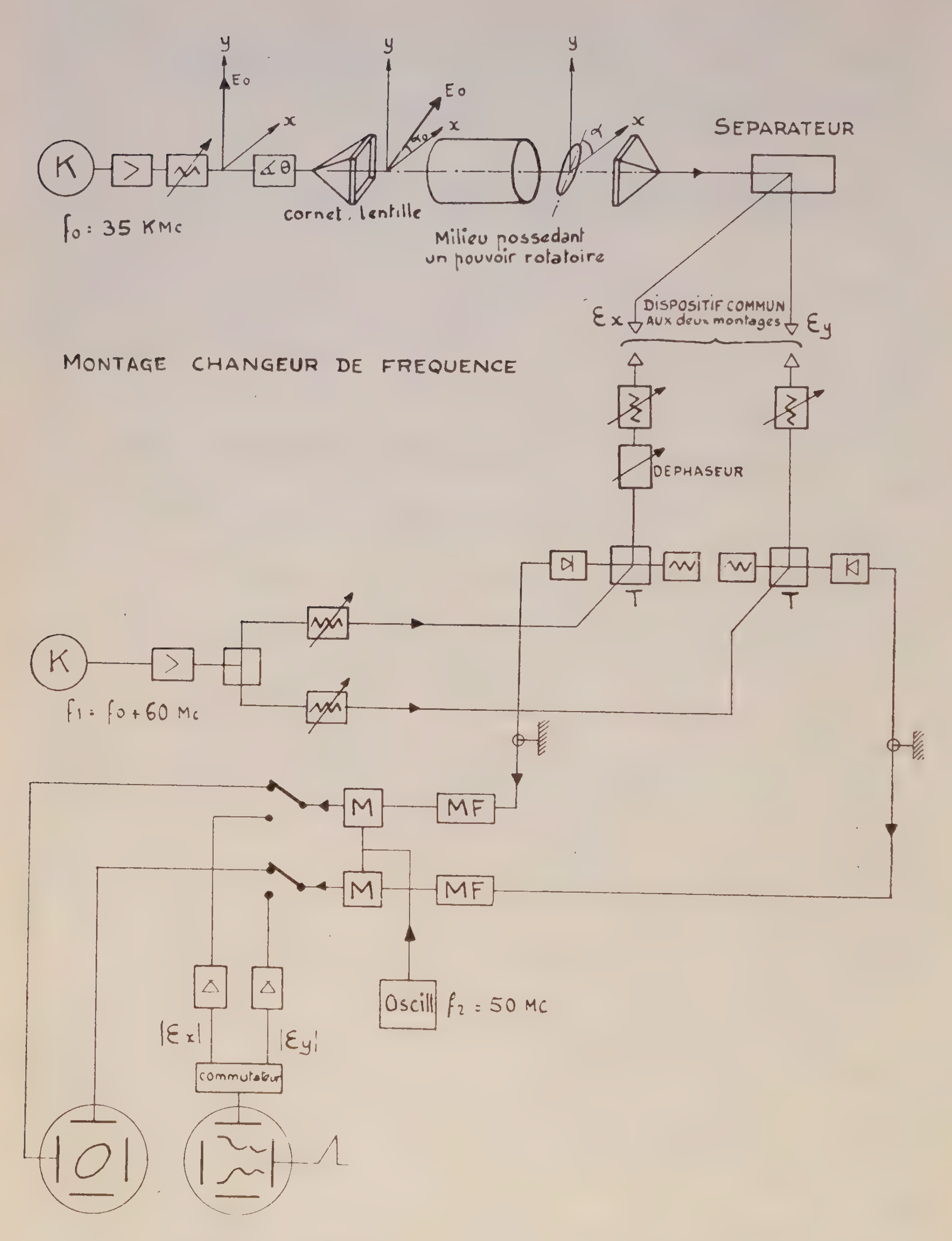


Schéma I. — Mesure de la rotation du plan de polarisation.

en ses deux composantes E_x et E_y. Une des deux composantes est utilisée pour constituer un montage interférométrique classique avec le bras de référence R.

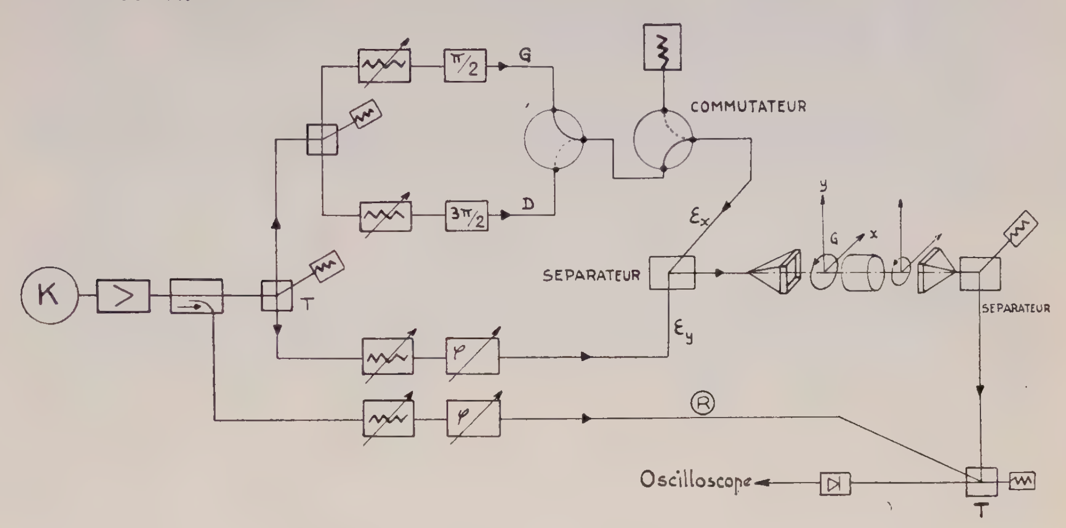


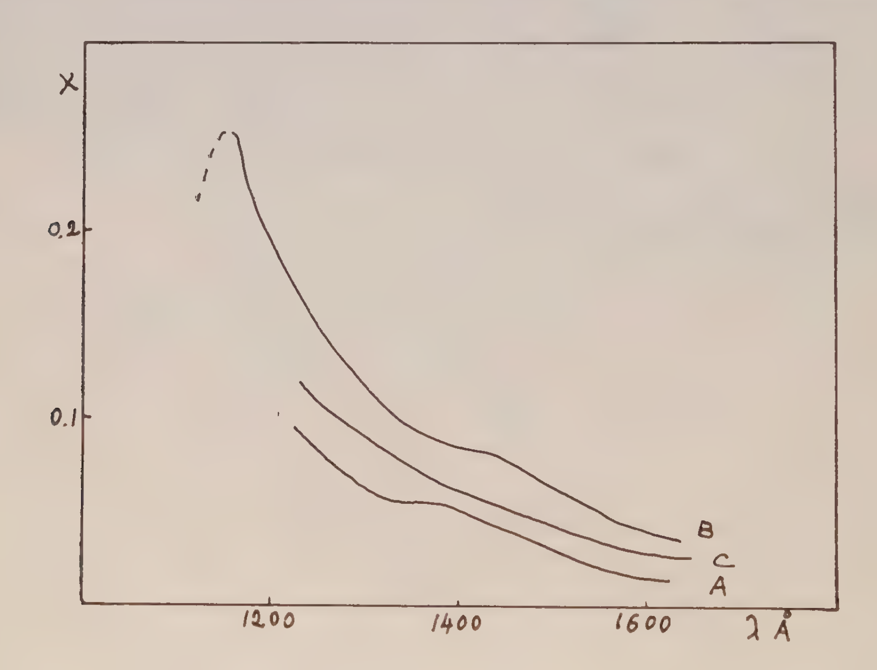
Schéma II. — Mesure des indices n_g et n_d.

(*) Séance du 8 février 1960.

OPTIQUE. — *Indice d'extinction de couches évaporées de fluorure de magnésium dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de Mlle **Denise Fabre** et M. **Jacques Romand**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs présentent les valeurs de l'indice d'extinction de couches évaporées de fluorure de magnésium, dans l'ultraviolet lointain, déterminées expérimentalement suivant une méthode classique. Ils obtiennent des résultats différents suivant la nature du support des couches.

A la suite d'une étude du pouvoir réflecteur du fluorure de magnésium dans l'ultraviolet lointain (1000-1700 Å) [1], il nous a paru intéressant de déterminer les valeurs de l'indice d'extinction $\varkappa$ de ce corps, dans ce domaine de longueurs d'onde où Schneider [2] situe sa limite d'absorption.



La méthode classique de mesure de l'indice $\varkappa$ (tel que $n = \nu - j\varkappa$, n, indice de réfraction complexe et ν indice de réfraction) de substances absorbantes, par utilisation de la transmission de deux couches minces évaporées, d'épaisseurs différentes, n'est en principe pas valable lorsque les valeurs de $\varkappa$ (ou plus précisément de $\varkappa/\lambda$) sont faibles, en raison des phénomènes d'interférence dont il faut alors tenir compte. Nous pensons cependant pouvoir l'utiliser dans l'ultraviolet de Schumann, malgré la relative transparence du fluorure de magnésium dans ce domaine de longueurs d'onde. En effet, le faible pouvoir réflecteur intrinsèque de ce corps, dans cette région spectrale (de 3,5 à 8 %) [1], rend négligeables par rapport à celle du premier rayon transmis, les amplitudes des autres rayons devant contribuer à l'interférence. D'ailleurs les courbes de transmission (en fonc-

tion de la longueur d'onde), que nous avons obtenues, ne présentaient effectivement pas d'ondulation. Nous avons donc calculé $\varkappa$ d'après la formule $I = AI_0 \exp(-4\pi\varkappa d)/\lambda$, où I_0 représente l'intensité du rayon incident, I celle du rayon transmis, d l'épaisseur et A un terme tenant compte des différentes pertes (réflexions, transmission du support). En admettant que les pertes sont les mêmes pour deux couches d'épaisseur d_1 et d_2, le coefficient $\varkappa$ est donné par la formule classique

$$\varkappa = \frac{\lambda}{4\pi(d_1 - d_2)} \operatorname{Log} \frac{I_2}{I_1}.$$

Les couches ont été préparées par évaporation thermique, à partir d'une gouttière de molybdène, à une température un peu inférieure à la température de fusion; la gouttière avait été, au préalable, portée à une température élevée, afin de la débarrasser de toutes traces d'impuretés volatiles. Plusieurs couches d'épaisseurs différentes ont été préparées, lors de la même évaporation, en disposant les supports à différentes distances du fluorure de magnésium. A côté de chaque support transparent était juxtaposé un échantillon de pyrex, le premier dépôt étant destiné aux mesures d'absorption, faites à l'aide du monochromateur à vide ([3]), le second étant utilisé pour les mesures d'épaisseur exécutées par une méthode interférentielle ([4]). On a utilisé comme support transparent, d'une part des échantillons de fluorine d'épaisseur 1 mm (ce qui limite les mesures à 1250 Å) et, d'autre part, des films de « parlodion », supportés par des grilles employées en microscopie électronique; on suppose évidemment que le facteur de condensation du fluorure est le même sur le parlodion et sur le pyrex.

La figure ci-dessus représente la variation de $\varkappa$ en fonction de λ, d'une part dans le cas du support de fluorure (courbe A), d'autre part dans le cas du parlodion (courbe B). L'ensemble des mesures, effectuées sur 12 couches dont les épaisseurs vont d'environ 100 à 2 000 Å, met en évidence une dispersion qui est de l'ordre de 20 % dans la région des courtes longueurs d'onde (vers 1300 Å). Cette dispersion, qui reste plus grande que l'erreur de mesure, peut être imputée à un manque de reproductibilité des couches elles-mêmes. Ce phénomène est plus accusé dans le cas des couches déposées sur parlodion, pour lesquelles, par ailleurs, on trouve une absorption dans l'ensemble plus élevée que pour les couches déposées sur fluorine.

Cet écart est vraisemblablement dû à une différence de structure des couches, celles qui se déposent sur parlodion pouvant être de qualité inférieure, et peut-être légèrement diffusantes. On peut citer, à l'appui de cette explication le fait qu'on observe, pour les couches obtenues sur fluorine (courbe C, même couche que A après un mois), un phénomène de vieillissement avec augmentation de l'absorption. Ce vieillissement est proba-

blement dû à une modification structurale, accompagnée d'adsorption de gaz.

Les valeurs obtenues pour l'indice d'extinction semblent être en accord avec les mesures de Hall (5), qui trouve 0,004 environ à 2 100 Å (limite de ses déterminations), alors que nous trouvons environ 0,01 à 1600 Å pour les couches sur fluorine. Il est à remarquer que les valeurs, ainsi obtenues pour l'indice d'extinction du fluorure de magnésium évaporé, sont très élevées par rapport à celles qui concernent les fluorures à l'état massif cristallisé, par exemple les fluorures de lithium, calcium (6) et baryum (7); à notre connaissance, il n'existe pas de données relatives au fluorure de magnésium cristallisé. Nous nous proposons de compléter ce travail par une étude des autres fluorures, déposés par évaporation, et éventuellement du fluorure de magnésium massif, si nous pouvons nous en procurer un échantillon.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) D. Fabre, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2241.

(2) E. G. Schneider et H. M. O'Bryan, *Phys. Rev.*, 61, 1937, p. 293.

(3) Mme S. Robin, *Rev. Opt.*, 33, 1954.

(4) Tolansky, *Multiple Beam Interferometry*, 147, Clarendon Press, Oxford, 1948.

(5) J. F. Hall Jr, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 662.

(6) Mlle A. Gilles, MM. R. Bauple, J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 876.

(7) Mme A. Johannin-Gilles et M. B. Vodar, *Rev. Opt.*, 32, 1953, p. 39.

PHOTOGRAPHIE. — *Étude expérimentale de la tendance vers la loi de Gauss de la transparence en intensité des films photographiques uniformément impressionnés.* Note (*) de M. **Pierre Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de mesure permettant l'étude du caractère gaussien de la transparence en intensité des films photographiques uniformément impressionnés. On décrit un appareil appliquant cette méthode et l'on indique les résultats de mesure pour divers films de transparences différentes, explorés avec des plages lumineuses de diverses tailles.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente [1], j'ai étudié théoriquement la variation, en fonction de l'aire de mesure, du coefficient de Selwyn [2], défini à propos de la granularité des films photographiques. Ce coefficient qui, en principe, dépend de l'aire de mesure $\mathcal{A}$ tend à en devenir indépendant pour des aires suffisamment grandes devant l'étendue du domaine de corrélation de la transparence. Pour des raisons statistiques d'ordre général, on est conduit à penser que, dans les mêmes conditions, la transparence observée $\mathcal{T}_a$ (moyenne de la transparence sur l'aire de mesure $\mathcal{A}$) est gaussienne. J'indique ici des résultats concernant une vérification de ce caractère gaussien reposant sur la comparaison de deux moments de $t_a = \mathcal{T}_a - \overline{\mathcal{T}_a}$.

2. *Méthode de mesure.* — Soit $\mathrm{P.P.}(t_a)$ la partie positive de t_a. La méthode consiste à comparer entre elles les moyennes suivantes :

$$\alpha = \overline{\mathrm{P.P.}(t_a)} = \frac{\overline{|t_a|}}{2}, \tag{1}$$

$$\beta^2 = \overline{[\mathrm{P.P.}(t_a) - \overline{\mathrm{P.P.}(t_a)}]^2} = \frac{1}{4}\left[2\overline{t_a^2} - \overline{|t_a|}^2\right] \tag{2}$$

et

$$\sigma^2 = \overline{t_a^2}. \tag{3}$$

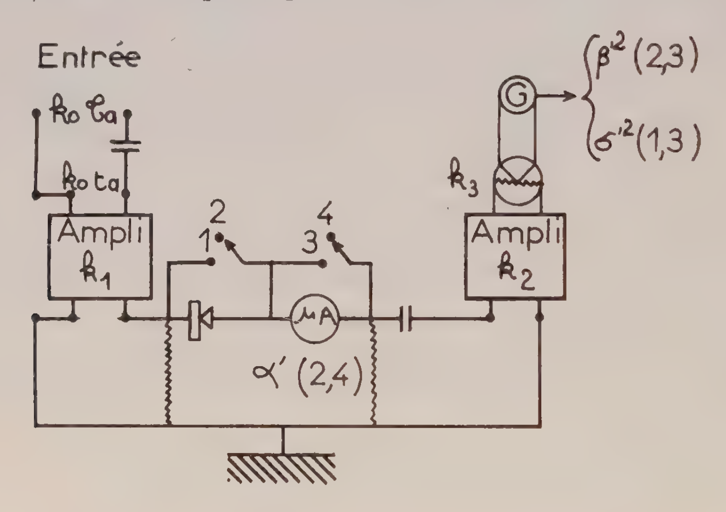
Si t_a est gaussien, on doit avoir les relations

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}, \tag{4}$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\pi}\right)\sigma^2. \tag{5}$$

Dans ce qui suit, je décris un appareil permettant de mesurer α, β et σ et d'éprouver les relations précédentes, donc de contrôler le caractère gaussien de t_a. On fait défiler le film, développé après avoir été uniformément exposé, à vitesse constante dans le plan de la plage d'éclairage $\mathcal{A}$. Le flux lumineux transmis est transformé, au moyen d'un photomultiplicateur de rapport d'amplification R (en ampères par lumen), en un signal électrique $k_0 \mathcal{T}_a$ avec $k_0 = \pi a^2 I_0 R$ (a, rayon de la plage $\mathcal{A}$; I_0 éclairement sur $\mathcal{A}$). Le schéma

de principe du dispositif radioélectrique (*fig.* 1) montre que le signal $k_0 \mathfrak{T}_a$, d'abord centré par un condensateur, est amplifié dans le rapport k_1; une diode élabore $y = k_0\, k_1\, \mathrm{P.P.}(t_a)$ et un microampèremètre de constante de temps importante permet, lorsqu'il n'est pas court-circuité, la mesure de $\alpha' = \overline{y}$ [position (2-4) des interrupteurs]. Après élimination de la valeur moyenne et nouvelle amplification de gain k_2, le signal est détecté quadratiquement par un thermocouple de gain k_3 [en volts/(ampère)²]; d'où le signal de sortie $\beta'^2 = k_2^2 k_3 \overline{y^2}$ [position (2-3) des interrupteurs]. La diode peut être court-circuitée et, alors, le thermocouple indique $\sigma'^2 = k_0^2 k_1^2 k_2^2 k_3 t_a^2$ [position (1-3) des interrupteurs].



Si t_a est gaussien, on doit avoir

$$(6) \qquad \frac{\sigma'^2}{\alpha'^2} = 2\pi k_2^2 k_3,$$

$$(7) \qquad \frac{\sigma'^2}{\beta'^2} = \frac{2\pi}{\pi - 1}.$$

3. *Caractéristiques de l'appareil.* — Le produit $k_1 k_2$ des gains des deux amplificateurs est constant de 12 Hz à 150 000 Hz à 3 db. Des mesures en régime alternatif fournissent $k_2^2 k_3$. L'appareil fournit σ'^2, α' et β'^2 et, *si t_a est gaussien*, on doit avoir

$$(6\ bis) \qquad \frac{\sigma'^2}{\alpha'^2} = 4.05 \cdot 10^{-2},$$

$$(7\ bis) \qquad \frac{\sigma'^2}{\beta'^2} = 2.93.$$

Une discussion sur la précision et notamment sur l'influence des bruits parasites montre que, dans les conditions expérimentales, σ'^2/α'^2 est mal connu, tandis que l'erreur sur σ'^2/β'^2 reste de l'ordre de 6 à 7 % environ. C'est donc le critère (7 *bis*) que j'ai utilisé pour éprouver le caractère gaussien.

4. *Résultats expérimentaux.* — Les mesures ont porté, soit sur des films

Kodak Tri X, soit sur des films Kodak Plus X. Les diamètres $2a$ de la plage éclairée ont varié de 0,2 à 2 mm. Pour ces dimensions des plages d'éclairage, les écarts à la loi de Gauss ne se manifestent que pour les très grandes valeurs de $\overline{\mathfrak{T}}_a$ (disons supérieures à 0,85); pour les valeurs plus faibles, il n'y a pas d'écarts sensibles à la formule (7 *bis*); il y a alors beaucoup de grains dans la tache exploratrice, ce qui rend le caractère gaussien naturel; je donne, ci-dessous, à titre d'exemple, les valeurs de σ'^2/β'^2 relatives à deux films dont l'un met en lumière la tendance vers la loi de Gauss lorsque $2a$ croît tandis que l'autre a pratiquement atteint l'aspect gaussien pour toutes les valeurs de $2a$ considérées :

$2a$ (mm)	0,2.	0,3.	0,4.	0,6.	1.	2.
Film Tri X : $\overline{\mathfrak{T}}_a = 0,95$	1,86	1,98	2,16	2,29	2,45	2,50
Kodak Plus X : $\overline{\mathfrak{T}}_a = 0,89$	2,87	2,96	2,83	3,07	2,71	2,87

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) P. FAURE et M. SAVELLI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2371.

(2) E. W. SELWYN, *Phot. J.*, 75, 1935, p. 571.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectrographie d'absorption infrarouge, de quelques iodates anhydres et hydratés.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les ions IO_3^- ont la forme de pyramides de symétrie C_{3v}. On a identifié leurs vibrations fondamentales dans leurs spectres d'absorption infrarouge. Les spectres des iodates hydratés présentent des bandes supplémentaires, pouvant parfois être attribuées à la rotation gênée de l'eau.

Nous avons étudié quelques iodates métalliques, entre 300 et 1800 cm^{-1}, par spectrographie d'absorption infrarouge à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, à simple et à double faisceau, équipés de prismes en bromure de césium et chlorure de sodium.

Les spectres de rayons X indiquent que les iodates se présentent comme les bromates et les chlorates; l'anion IO_3^- possède une forme pyramidale (1). De même, en diffusion Raman, on a fait les attributions suivantes, dans l'hypothèse de la symétrie C_{3v} : ν_1 790, ν_2 360, ν_3 820 et ν_4 326 cm^{-1} (2) (spectre d'une solution d'iodate calcalin).

En absorption infrarouge, nous arrivons aux résultats consignés dans le tableau suivant; les nombres d'ondes sont en cm^{-1}.

Na...	325 (F)	350 (F)	372 (F)	509 (f)	571 (F)	740 (F)	770 (TF)		787 (f)	804 (m)
K....	327 (F)	351 (F)				738 (tf)	755 (F)			798 (m)
Li...									784 (F)	
Mg...	335 (F)	357 (F)	415 (f)	460 (m)	546 (m)		766 (F)		788 (m)	808 (m)
Ca...	325 (F)	351 (F)	373 (F)	521 (m)	548 (m)		746 (F)	759	771 777	789 816 827 837
Sr...	325 (F)	371 (F)	391 (F)		557 (F)		750 (F)		785 (m)	812 (m) 823 (f)
Ba...	315 343	362 (F)	382 (F)				752-762 (F)		785	803-808 (m)
Cu...	339 (f)	357 (f)	381 (m)	445 (F)	592 (f)		725-743 (F)		765	798
Ag...	330 (F)	359 (F)	393 (m)				698-710 (F)		743 (F)	768 (F)
Zn...	328 (F)	389 (F)		426 (F)			765 (F)		790 (m)	840 (f)
Cd...	325 (F)	345 (m)	365 (F)	409 (F)			765 (F)		785 (f)	806 (m)
Mn...	326 (F)	374 (F)	406 (F)				770 (F)			828 (f)
Ni...	330 (F)	372 (m)	405 (F)	448 (F)	497 (tf)		763 (TF)			804 (m)
Co...	330 (F)	355 (F)	395 (f)	446 (F)	494 (f)	582 (m)	753 (F)		777 (m)	802 (m) 814 (m)
Pb...	324 (F)	374 (F)				695	711	745	763	789 (F)

Il apparaît beaucoup plus de bandes que la théorie n'en laisse prévoir. (symétrie C_{3v}, quatre vibrations fondamentales).

L'iodate de potassium, qui cristallise anhydre, présente un spectre assez simple. On peut vraisemblablement faire les attributions suivantes : ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1}. Les nombres d'ondes de ν_2 et ν_4 sont en bon accord avec les données Raman, mais les valeurs obtenues pour ν_1 et ν_3 sont plus basses. Il peut malgré tout, y avoir une différence, car les spectres Raman concernent la solution.

L'iodate de sodium a un spectre beaucoup plus complexe. On peut expliquer les bandes 372, 740 et 787 cm^{-1} par l'effet du couplage (il y a

quatre molécules dans la maille), mais non les bandes 509 et 571 cm^{-1}. Or, l'iodate de sodium cristallise avec une molécule d'eau. Par déshydratation, les bandes 509 et 571 cm^{-1} disparaissent. Par deutération, elles se déplacent à 418 et 445 cm^{-1}. On peut donc penser que ces deux bandes sont des bandes de rotation gênée de l'eau.

L'iodate de lithium a une structure qui diffère fondamentalement de celle des autres iodates alcalins, par l'absence d'ions IO_3^- séparés. On n'observe qu'une seule forte bande à 784 cm^{-1}.

Les iodates alcalino-terreux sont tous cristallisés avec de l'eau : $Mg(IO_3^-)_2.4H_2O$, $Ca(IO_3^-)_2.6H_2O$, $Ba(IO_3^-)_2.H_2O$ et $Sr(IO_3^-)_2.H_2O$. Les spectres des iodates de baryum anhydre et hydraté sont absolument identiques. On peut penser que les dédoublements observés sont provoqués par des couplages, et que ν_1 donne naissance à l'ensemble 752-762 cm^{-1}, ν_2 à 362-282 cm^{-1}, ν_3 à 785-803-808 cm^{-1} et ν_4 à 315-343 cm^{-1}. Les trois autres iodates présentent des spectres beaucoup plus compliqués, avec en particulier, des bandes parasites entre 400 et 650 cm^{-1}. Après déshydratation, ces bandes supplémentaires sont éliminées.

Mg..........	329	363	398	422	–	–	774	808 cm^{-1}
Ca...........	–	–	–	–	–	744	770	795 »
Sr...........	329	–	385	418	–	–	762	790 »

Ces spectres peuvent mieux se comparer à celui de l'iodate de potassium, avec ν_1 760 à 775 cm^{-1}, ν_2 363 à 385 cm^{-1}, ν_3 795 à 808 cm^{-1} et ν_4 329 cm^{-1}. Voici les renseignements donnés par la deutération : la bande 557 cm^{-1} de l'iodate de strontium monohydraté se déplace par deutération à 445 cm^{-1}; on peut penser que c'est une bande de rotation gênée de l'eau; de même les deux bandes 521 et 548 cm^{-1}, qui émigrent à 408 et 475 cm^{-1} dans le spectre de l'iodate de calcium hexadeutéré; par contre, les bandes 816-827-837 cm^{-1}, qui disparaissent par déshydratation, ne varient pas par deutération. Elles ne sont donc pas dues à l'eau, mais caractérisent le groupement iodate. L'état physique du sel anhydre (obtenu par chauffage de l'hydrate à 250°) est peut-être assez différent de celui du sel hydraté pour provoquer un affaiblissement des bandes (on n'observe d'ailleurs aucune bande dans la région du bromure de césium). Pour l'iodate de calcium, on ne peut faire aucune attribution précise, du moins dans la région des vibrations de valence. Enfin, la bande 546 cm^{-1} de l'iodate de magnésium hydraté ne se retrouve plus dans le corps deutéré. Le spectre obtenu étant défectueux, il paraît difficile de reconnaître la bande déplacée par deutération.

L'iodate de cuivre, hydraté ou anhydre, donne un spectre très riche en bandes. La bande forte de 445 cm^{-1} est peut-être une combinaison entre la bande 339 et une bande de vibration du réseau, vers 100-120 cm^{-1}. La possibilité de formation d'un iodate basique expliquerait peut-être la multiplicité des bandes.

L'iodate d'argent présente un spectre assez simple dans la région de basses fréquences : ν_2 donne naissance à l'ensemble 359-393 cm^{-1} et ν_4 à la bande 330 cm^{-1}. Dans la région des vibrations de valence, les attributions précises restent numérotées.

Les iodates de zinc, cadmium et manganèse présentent des spectres dont les bandes supplémentaires peuvent s'expliquer par des couplages.

La bande 497 cm^{-1} de l'iodate de nickel hydraté disparaît par déshydratation. Les bandes 405 et 448 cm^{-1} restent, par contre, inchangées. La bande 405 cm^{-1} s'expliquerait par un couplage, et la bande 448 cm^{-1} peut-être par une combinaison entre la bande 330 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau vers (120 cm^{-1}). De même, pour l'iodate de cobalt, les bandes 494 et 582 cm^{-1} disparaissent par déshydratation, mais non la bande 446 cm^{-1} qui apparaîtrait comme une combinaison entre la vibration 330 et une vibration du réseau.

Enfin, dans le spectre de l'iodate de plomb, ν_2 correspondrait à la bande 374 cm^{-1} et ν_4 à la bande 324 cm^{-1}. Mais on ne peut faire aucune attribution précise dans la région des vibrations de valence.

En résumé, l'iodate de potassium est le représentant le plus simple de tous les iodates, du point de vue spectrographique. Il permet d'identifier dans son spectre d'absorption infrarouge les vibrations fondamentales de l'ion IO_3^- (symétrie C_{3v}) : ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1}. Les autres iodates, hydratés, présentent des bandes supplémentaires, qui disparaissent en général par déshydratation. De plus, si elles se déplacent par deutération, elles peuvent représenter des rotations gênées des molécules d'eau.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Mac Gillavry et Van Eck, *Rec. trav. chim.*, 62, 1943, p. 729; Naray, Szabo et Neugebauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1280.

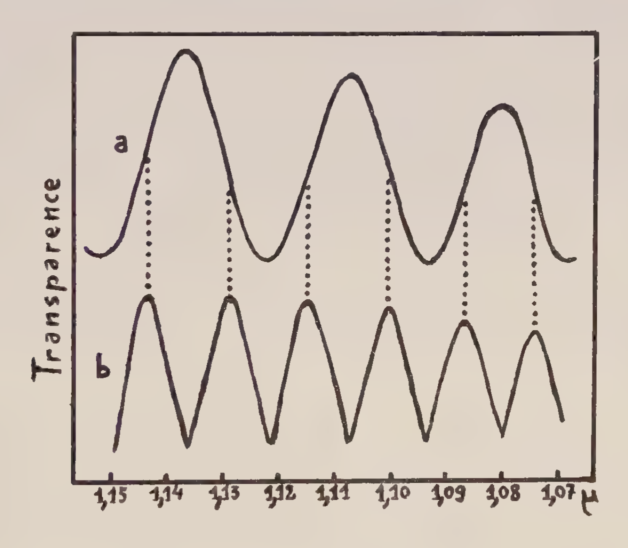
(2) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 225-240.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la biréfringence, dans le proche infrarouge, du sel de Seignette polarisé électriquement.* Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Par action d'un champ électrique de 3 000 V/cm sur un monocristal de sel de Seignette, nous avons induit une variation de biréfringence dans le domaine de température compris entre les deux points de Curie — 18 et + 24° C (longueur d'onde, 1,15 μ).

Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau et à miroirs, la biréfringence infrarouge d'un monocristal de sel de Seignette de dimensions 9 × 15 × 11 mm, taillé suivant les axes cristallographiques x, y, z. Les radiations étaient polarisées par un dispositif de Foucault et analysées avec un polariseur à lame de chlorure d'argent.



Courbes I.
Longueur d'onde.
a, spectre cannelé ordinaire;
b, spectre modulé par signaux carrés.

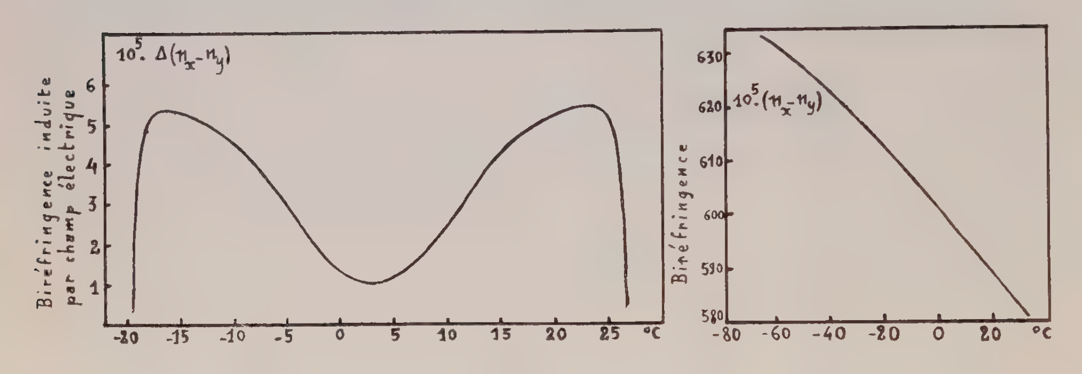
Nous avons choisi la longueur d'onde de 1,15 μ de façon à pouvoir opérer avec un cristal assez épais, sans être gêné par son absorption propre, ce qui arriverait pour des longueurs d'onde plus grandes. D'autre part, pour les longueurs d'onde plus courtes, nous aurions abouti à des franges superposées, qui n'auraient pas pu être séparées, par suite de l'ouverture angulaire du faisceau utilisé. C'est donc dans l'infrarouge, à 1,15 μ, que notre phénomène se présente comme le plus facilement observable.

Après avoir métallisé les faces yOz, nous avons excité la ferroélectricité du cristal en appliquant des signaux carrés 0-3 000 V/cm, dont la fré-

quence 130 Hz coïncide avec la fréquence de résonance de notre amplificateur à résistance. Ce système remplace le modulateur de lumière.

La biréfringence $n_x - n_y$ donne, entre polariseur et analyseur croisés à 45° des lignes neutres du cristal, un spectre cannelé, dont l'intensité lumineuse est représentée par une expression de la forme

$$A\left[1 - \cos 2\pi (n_x - n_y)\frac{e}{\lambda}\right].$$



Courbes II.
Variation à différentes températures entre E = 0 et E = 3 000 V/cm de la biréfringence induite.
Variation, à différentes températures, de la biréfringence (sans champ électrique).

Les signaux carrés modulent, entre E = 0 et E = 3 000 V/cm, une expression de la forme

$$A\left|\sin 2\pi (n_x - n_y)\frac{e}{\lambda}\right| 2\pi\frac{e}{\lambda}\Delta(n_x - n_y).$$

Puisque le sinus intervient par sa valeur absolue, on obtient donc, en fonction de la longueur d'onde, un spectre dont les maximums sont deux fois plus serrés que dans le spectre cannelé ordinaire, et qui révèle les variations de $\Delta(n_x - n_y)$ entre E = 0 et E = 3 000 V/cm dans le domaine de ferroélectricité : — 18° C < T < + 24° C.

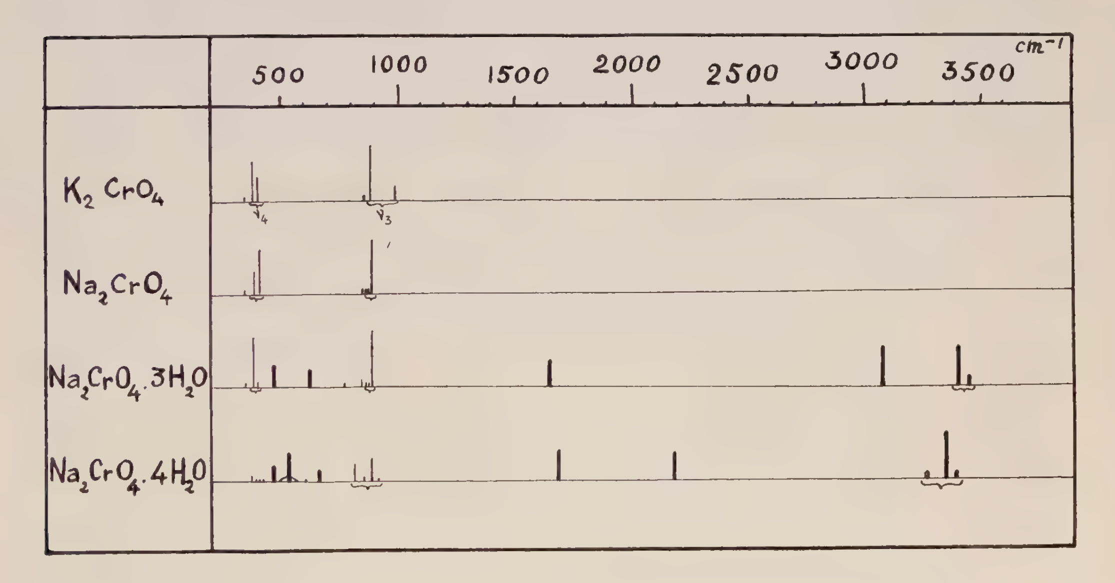
Nous avons aussi tracé, à titre de comparaison, la courbe représentant les variations de $n_x - n_y$ entre — 70 et + 30° C.

(*) Séance du 8 février 1960.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge de chromates métalliques hydratés. Mise en évidence d'un nouvel hydrate du chromate de sodium.* Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'analyse thermogravimétrique du chromate de sodium tétrahydraté met en évidence l'existence d'un nouvel hydrate à $3H_2O$. La comparaison des spectres moléculaires de ces hydrates indique des différences de structure pour l'ion CrO_4 suivant la manière dont l'eau est liée au reste de l'édifice.

En étudiant systématiquement, par spectrographie infrarouge, la structure de divers chromates, nous avons remarqué l'aspect très particulier des spectres relatifs au chromate de sodium tétrahydraté courant et au chromate de sodium hexahydraté. Ces spectres sont obtenus entre 3 et 30 μ, par la méthode des poudres, à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer double faisceau, modèle 21 C, équipés de prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium.



Ils s'opposent notamment à celui des chromates de sodium et de potassium par exemple, dont la structure tétraédrique régulière pour l'ion CrO_4 est bien établie (1), (2). Ces divergences portent sur les deux points suivants :

1° les deux bandes très fortes ν_3 et ν_4, à 885 et 390 cm^{-1}, correspondant aux vibrations triplement dégénérées de valence et de déformation du tétraèdre CrO_4, sont remplacées par deux successions de bandes moyennes ou faibles à 865, 890 et 915 cm^{-1} pour ν_3, 380, 400, 410 et 425 cm^{-1} pour ν_4;

2° la présence de l'eau, dans ces deux hydrates, provoque l'apparition de sept bandes supplémentaires dont six se déplacent par deutération

(470, 540, 670, 1670, 2180 et 3350 cm^{-1}). Le spectre de la plupart des hydrates, en particulier celui du chromate de calcium à 2 H_2O par exemple, ne présente, en plus des bandes du corps anhydre correspondant, que les trois régions d'absorption de l'eau situées aux environs de 3 350, 1 640 et 560 cm^{-1}. Ces deux premières bandes correspondent aux vibrations de valence et de déformation de la molécule d'eau, et la dernière à la rotation gênée de la molécule d'eau.

Par ailleurs, en enregistrant la courbe de thermolyse à l'air du chromate de sodium à 4 H_2O dans un creuset couvert, à la vitesse de chauffe de 200° par heure, nous avons observé, vers 100-110°, la présence d'un palier intermédiaire, correspondant à la composition $Na_2CrO_4.3\,H_2O$. Nous avons préparé un corps de même composition en soumettant le chromate de sodium tétrahydraté (ou hexahydraté) à l'action ménagée du chlorure de calcium anhydre.

Le spectre d'absorption infrarouge de ce nouveau composé trihydraté est assez analogue à celui du chromate anhydre, en dehors des régions de vibration propres de l'eau. Il montre la présence des bandes fondamentales, caractéristiques du groupement tétraédrique régulier CrO_4 : ν_2 à 350 cm^{-1}, ν_4 à 390 cm^{-1}, ν_1 à 845 cm^{-1} et ν_3 à 895 cm^{-1}, que nous n'avions pas pu observer avec le chromate de sodium tétrahydraté. Par ailleurs, on note également la présence de cinq bandes dans les trois régions caractéristiques de l'eau.

La préparation du corps deutéré avec trois molécules de D_2O, nous a permis de confirmer l'attribution à l'eau de ces bandes. Nous avons pu mettre ainsi en évidence l'existence, dans la molécule de trihydrate, de deux sortes d'eau liées différemment au groupement CrO_4. Cet hydrate, stable à l'air sec, est immédiatement transformé en tétrahydrate au contact de l'air ambiant.

L'existence de ce chromate de sodium trihydraté n'avait pas encore été signalée jusqu'à maintenant. Nous pensons cependant qu'il faut lui rattacher le chromate de sodium à 1,5 H_2O décelé par Borchardt [3] au moyen de l'analyse thermique différentielle, et qui ne serait qu'une forme de déshydratation partielle du chromate trihydraté. En effet, en dépit de l'existence d'un petit palier correspondant à la composition $Na_2CrO_4.1,5H_2O$ sur la courbe de thermolyse du trihydrate, on note l'absence de crochet endothermique supplémentaire sur la courbe d'analyse thermique différentielle de $Na_2CrO_4.4\,H_2O$ et l'identité des spectres d'absorption infrarouge des deux produits hydratés, lorsqu'on passe de l'un à l'autre par déshydratation ou hydratation partielle. La principale différence enregistrée se rencontre dans l'intensité des bandes de l'eau.

Dans ces conditions, nous pensons que le chromate de sodium tétrahydraté possède une structure très nettement différente de la structure tétraédrique régulière des chromates anhydres ou du chromate de sodium trihydraté. Peut-être s'agirait-il d'un sel de l'hypothétique acide ortho-

chromique H_6CrO_6 ? Cette hypothèse s'accorderait avec l'existence d'une bande assez forte à 2 180 cm^{-1} indiquant la présence de groupements OH fortement associés. Par ailleurs, il convient de la rapprocher des résultats obtenus par Kitrov et Khitrova [4], d'une part, et Reshetnikov et Diogenov [5], d'autre part, qui ont mis en évidence l'existence des deux composés $Na_4CrO_6H_2$ et $Na_6CrO_8H_4$ dans l'étude de l'équilibre Na_2CrO_4—NaOH en fonction de la température.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 249.

(2) T. Dupuis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3332.

(3) H. J. Borchardt, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 166.

(4) V. A. Khitrov et N. N. Khitrova, *Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 853.

(5) N. A. Reshetnikov et G. C. Diogenov, *Sbornik Statei Obshchei Khim., Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1, 1953, p. 112-125.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, rue Pierre-Curie.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Données nouvelles sur la dispersion anormale du platocyanure de calcium.* Note de M. **Claude Moncuit**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les constantes optiques du cristal, dans la zone de réflexion sélective, ont été déterminées à l'aide de mesures de facteurs de réflexion et l'on a calculé la force d'oscillateur correspondante.

Le platocyanure de calcium $[Pt(CN)_4]Ca, 5OH_2$ cristallise dans le système orthorhombique [groupe D_2^4 $(P\,2_1\,2\,2_1)$]. Il est optiquement positif et le plan des axes optiques est parallèle à (010). La bissectrice aiguë des axes est perpendiculaire à (001), c'est-à-dire parallèle à l'axe *c* ([1]). Cet axe joue un rôle privilégié : il est normal aux plans des ions complexes $Pt(CN)_4^{=}$. Cette propriété se retrouve chez d'autres sels ayant une structure similaire, notamment le platocyanure de magnésium. Dans le cas de ce dernier composé, que nous avons étudié précédemment ([2]), cet axe est en même temps l'axe de symétrie principal, donc l'axe optique du cristal. On peut, dès lors, s'attendre à rencontrer des propriétés optiques très différentes suivant que la vibration lumineuse sera parallèle (indice γ) ou perpendiculaire (indices α ou β) à l'axe *c*. H. Brasseur et A. de Rassenfosse ([1]), qui ont étudié la dispersion des indices de réfraction dans le visible, à partir de 5 000 Å, trouvent une très faible dispersion des indices α et β et, au contraire, une forte dispersion de l'indice γ; ce qui indique, mais seulement dans ce dernier cas, le voisinage d'une région d'absorption.

Cette absorption s'accompagne d'ailleurs d'une réflexion sélective assez marquée. Cependant, les résultats obtenus par S. Yamada ([3]), au moyen d'une technique microscopique applicable à des monocristaux très petits, indiquent un maximum d'absorption dans le violet avec une valeur du coefficient d'absorption du même ordre de grandeur, aussi bien dans le cas d'une vibration parallèle que dans le cas d'une vibration perpendiculaire à l'axe *c*.

Nous avons donc entrepris de déterminer, dans la région d'absorption, les indices de réfraction *n* et d'extinction *k*, à l'aide de mesures des facteurs de réflexion du cristal au contact de deux milieux d'indice différent, c'est-à-dire de R_1, facteur de réflexion au contact de l'air, et de R_2, facteur de réflexion au contact d'un milieu d'indice $n' \neq 1$. Le principe de cette méthode a déjà été décrit ([2]).

L'échantillon utilisé était un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution du composé. Celui-ci a été préparé à partir du tétrachlorure de platine qui, par réaction avec le cyanure de potassium en présence de potasse, donne le platocyanure de potassium. Ensuite, par double décomposition avec le sulfate de cuivre, on obtient le platocyanure de cuivre insoluble. Ce dernier composé est mis finalement à réagir avec une suspension aqueuse de chaux.

On a choisi comme surface réfléchissante une face (100), très soigneusement polie. Les mesures correspondent d'une part à la réflexion d'une vibration perpendiculaire aux plans des ions $Pt(CN)_4^{--}$ (indice γ), d'autre part à la réflexion d'une vibration parallèle à ces plans (indice β).

Vibration perpendiculaire aux plans des ions $Pt(CN)_4^{--}$. — Les valeurs suivantes résument les résultats obtenus :

λ (Å)...	4 000.	4 050.	4 100.	4 150.	4 200.	4 250.	4 300.	4 400.	4 500.	4 800.
$\frac{1}{\lambda} = \nu'$ (cm^{-1})...	25 000	24 690	24 390	24 100	23 810	23 530	23 260	22 730	22 220	20 830
R_1...........	0,360	0,390	0,390	0,380	0,350	0,305	0,260	0,195	0,155	0,115
R_2...........	0,290	0,290	0,275	0,245	0,200	0,155	0,115	0,065	0,040	0,020
n...........	1,02	1,34	1,63	2,26	3,07	3,13	2,98	2,56	2,31	2,01
k...........	1,52	1,82	1,94	1,99	1,53	0,98	0,52	0,22	–	
n^2-k^2......	−1,26	−1,52	−1,12	1,14	7,11	8,84	8,60	6,49	5,34	4,05
$2nk$........	3,10	4,86	6,31	8,97	9,38	6,14	3,10	1,16	–	-

L'absorption passe par un maximum de 4150 Å (24 100 cm^{-1}). Le coefficient d'absorption $\eta = 4\pi k\nu'$ s'élève alors à $6,05.10^5$ cm^{-1}. A partir de 4 500 Å, k^2 devient négligeable et k est trop petit pour être déterminé avec précision par la méthode employée ici. Notons, en outre, qu'au-delà de 5 000 Å, les valeurs de n trouvées, compte tenu du manque de sensibilité de la méthode dans la région de transparence où la réflexion est faible, s'accordent avec les données déjà mentionnées [1].

La connaissance des valeurs de n et de k, dans la zone d'absorption, permet de calculer f, force d'oscillateur de la transition considérée. Ce calcul s'effectue au moyen des relations auxquelles conduit l'application de la théorie de Drude, explicitées par ailleurs [2]. En affectant de l'indice M l'ordonnée maximale des courbes $n^2 - k^2$ (ν') et $2nk$ (ν'), et de l'indice m l'ordonnée minimale de la courbe $n^2 - k^2$ (ν'), on a

$$f = [(n^2-k^2)_M - (n^2-k^2)_m]\gamma'\nu'_0\frac{\pi mc^2}{n_0 e^2} = (2nk)_M\gamma'\nu'_0\frac{\pi mc^2}{n_0 e^2}, \qquad \text{soit} \quad f = A\frac{\pi mc^2}{n_0 e^2}.$$

n_0 désigne le nombre d'ions par centimètre cube; e et m, respectivement la charge et la masse de l'électron; c, la vitesse de la lumière dans le vide; γ', la largeur à mi-hauteur (exprimée en nombre d'ondes); enfin ν'_0, le nombre d'ondes propre de la bande d'absorption.

La valeur de ν'_0 s'obtient en déterminant l'abscisse du maximum de la courbe $2nk\nu'$ (ν'). On trouve $\nu'_0 = 23\,950$ cm^{-1}.

De la courbe $n^2 - k^2$ (ν') on déduit $A = 2,97.10^8$, tandis qu'avec la courbe $2nk$ (ν') on trouve $A = 2,83.10^8$. Ces deux valeurs, obtenues par l'une et l'autre voie, sont concordantes. Il est toutefois préférable de retenir les résultats fournis par l'évaluation de $(2nk)_M$, ce qui ne fait intervenir qu'un point expérimental au lieu de deux. Soit, finalement

$$(2nk)_M = 9,45; \qquad \gamma' = 1\,250 \text{ cm}^{-1}; \qquad \nu'_0 = 23\,950 \text{ cm}^{-1}.$$

En prenant

$$e = 4,8.10^{-10} \text{ u. é. s. C. G. S.}, \qquad m = 0,91.10^{-27} \text{ g}, \qquad c = 3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}.$$

Sachant, d'autre part, que les dimensions de la maille sont : $a = 17,1$ Å, $b = 19$ Å, $c = 6,6$ Å, et que celle-ci renferme 8 molécules (1), on calcule $n_0 = 3,73.10^{21}$. D'où

$$f \simeq 0,85.$$

Les valeurs de f calculées pour d'autres points expérimentaux confirment ce résultat.

Le calcul d'erreur montre que $\Delta f/f \simeq 2[\Delta(2nk)/2nk] \simeq 60$ %, si l'on évalue les erreurs commises sur R_1 et sur R_2 à 2 % chacune.

Vibration parallèle aux plans des ions Pt (CN_4^-). — De 4 000 à 5 800 Å, R_1 reste pratiquement constant. D'autre part, R_2 est trop faible pour pouvoir être mesuré. Ceci montre qu'on se trouve dans une région de transparence et que la dispersion de l'indice est insuffisante pour entraîner des variations notables du facteur de réflexion. On a simplement

$$n = \frac{1 + \sqrt{R_1}}{1 - \sqrt{R_1}}, \qquad k \simeq 0; \qquad \text{c'est-à-dire avec} \quad R_1 \cong 0,05, \qquad n \cong 1,58.$$

Compte tenu du manque de sensibilité de la méthode employée ici, dans cette zone de transparence où le facteur de réflexion est faible et difficile à évaluer avec précision, ce résultat s'accorde avec ceux qui ont été indiqués par ailleurs, à partir de 5 000 Å (1). Il n'y a pas sensiblement d'absorption de cette vibration dans le visible.

L'origine de la transition étudiée sera discutée dans un Mémoire ultérieur.

(1) H. Brasseur et A. de Rassenfosse, *Mém. Acad. roy. Belgique* (classe des Sciences), 16, 1937.

(2) C. Moncuit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2526.

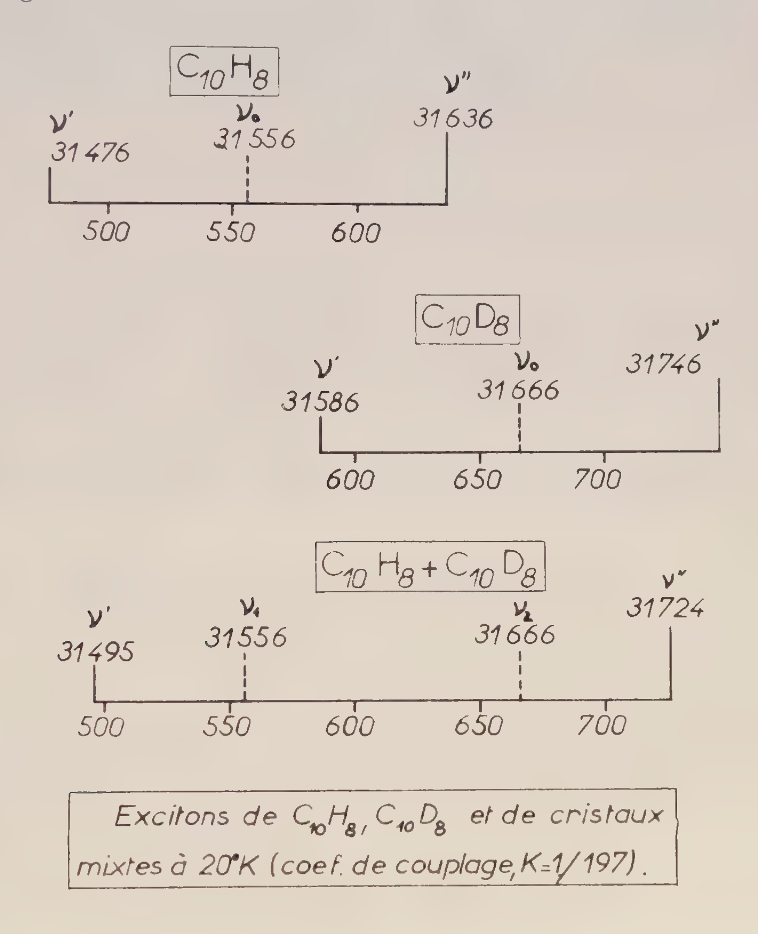
(3) S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, n° 3, 1951, p. 125.

(*Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Un modèle classique simple de l'exciton organique.* Note de M[lle] **Andrée Ciais**, transmise par M. Auguste Rousset.

La théorie du couplage appliquée aux cristaux organiques purs permet de déterminer le coefficient de couplage K. Cas des cristaux mixtes. Détermination de la vitesse de propagation de l'excitation.

On appelle exciton des cristaux organiques le phénomène de délocalisation de l'énergie d'excitation par résonance intermoléculaire; cet effet, prévu par Frenkel (1) et étudié théoriquement par de nombreux auteurs s'explique généralement en utilisant la théorie quantique (2), (3), (4).



Excitons de $C_{10}H_8$, $C_{10}D_8$ et de cristaux mixtes à 20°K (coef. de couplage, K=1/197).

Expérimentalement, le phénomène se traduit par la séparation du niveau excité de la molécule libre en plusieurs composantes; la théorie des groupes donne la polarisation de chaque composante par rapport aux axes de symétrie du cristal. On trouvera les résultats expérimentaux concernant le benzène et le naphtalène dans les Mémoires cités : (5), (6), (7), (8), (9).

La théorie quantique étant d'un maniement délicat, donne souvent,

suivant les hypothèses simplificatrices adoptées, des résultats totalement différents, tant en ce qui concerne les énergies que les polarisations. J'ai pensé qu'il pouvait y avoir intérêt à développer une théorie classique afin de faire comprendre simplement le phénomène de l'exciton organique. Il n'est évidemment pas question ici de l'exciton « quasi hydrogénoïde ».

J'ai choisi le cas plus simple des cristaux de naphtalène qui ne contiennent que deux molécules par maille; la maille appartient au groupe fini de symétrie C_{2h}.

Supposons que la résonance n'ait lieu qu'entre molécules voisines, et soit ν_0 la fréquence de la transition électronique de la molécule en solution [cette fréquence est différente de celle de la molécule libre à cause des effets de voisinage [10]]. Assimilons les deux molécules à des oscillateurs couplés; la théorie bien connue du couplage indique que la fréquence ν_0 se sépare en deux composantes ν' et ν'', situées de part et d'autre de ν_0. ν' et ν'' sont données par les relations

$$\nu'^2 = \nu_0^2(1 - K) \qquad \text{et} \qquad \nu''^2 = \nu_0^2(1 + K)$$

ou encore

(1) $$\nu'' - \nu' \# \nu_0 K.$$

Application au naphtalène : $\nu_0 = 31556$; $\nu' = 31476$; $\nu'' = 31636$.
Application au deutéronaphtalène : $\nu_0 = 31\,666$; $\nu' = 31\,586$; $\nu'' = 31\,746$.

On trouve, par application de la relation (1) : $K = 1/197$ dans les deux cas.

Lorsque les oscillateurs ne sont pas accordés, on doit utiliser les relations bien connues suivantes :

(2) $$\nu'^2 = \nu_1^2\left[1 - \frac{K^2\nu_2^2}{\nu_2^2 - \nu_1^2}\right] \qquad \text{et} \qquad \nu''^2 = \nu_2^2\left[1 + \frac{K^2\nu_1^2}{\nu_2^2 - \nu_1^2}\right];$$

ν' et ν'' sont les deux fréquences perturbées; ν_1 et ν_2 les deux fréquences propres.

Pour vérifier les relations (2), j'ai étudié le spectre d'absorption du cristal mixte contenant autant de naphtalène que de deutéronaphtalène :

$$\nu_1 = 31\,556 \qquad \text{et} \qquad \nu_2 = 31\,666\ \text{cm}^{-1}.$$

On trouve, en utilisant la valeur de K précédemment calculée et les relations (2) :

$$\nu' = 31\,497 \qquad \text{et} \qquad \nu'' = 31\,724\ \text{cm}^{-1}$$

L'expérience confirme remarquablement bien ces prévisions puisqu'on trouve dans le spectre les raies

$$\nu' = 31\,495 \qquad \text{et} \qquad \nu'' = 31\,724\ \text{cm}^{-1}.$$

Les deux raies de l'exciton du naphtalène pur ainsi que celles du deutéro-

naphtalène ont complètement disparu, ce qui confirme la légitimité du modèle proposé.

J'ajouterai cependant qu'on observe, entre les deux raies précédentes, quelques raies plus faibles qui proviennent sans doute de couplages dans des régions du cristal mixte où l'alternance des molécules de naphtalène et de deutéronaphtalène n'est pas réalisée.

Il serait intéressant d'appliquer le modèle que je propose au cas des cristaux composés de molécules très différentes comme le naphtalène et un méthylnaphtalène.

Calcul de la vitesse de propagation de l'exciton. — La théorie du couplage donne immédiatement cette vitesse, ou plutôt la fréquence du passage de l'excitation d'un oscillateur à l'autre. On sait que, dans le cas de deux oscillateurs accordés, cette fréquence, ν, est égale à $K\nu_0$.

Pour le naphtalène, on trouve $\nu = 48.10^{11}\ s^{-1}$.

La vitesse de propagation est donc de l'ordre de 2,4 km/s, si l'on admet une distance intermoléculaire de 5 Å; cette vitesse est relativement faible.

Remarque. — Rappelons une règle générale, conséquence de la théorie du couplage : les fréquences sont toujours situées de part et d'autre des fréquences propres des oscillateurs. C'est bien le cas du naphtalène.

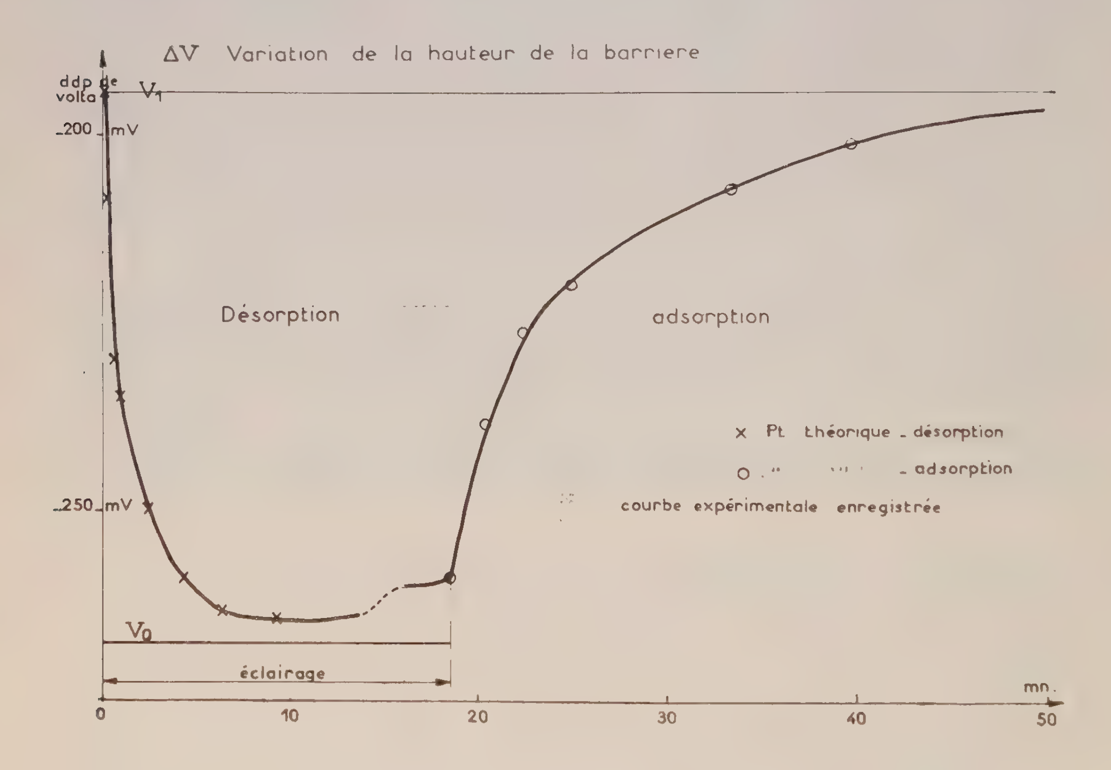
Pour le benzène, la théorie quantique prévoit que les deux composantes de l'exciton sont situées à des fréquences plus basses que celle de la molécule ([4]); il me paraît possible de lever cette difficulté en admettant plusieurs valeurs du coefficient de couplage qui dépend certainement des distances intermoléculaires (4 mol par maille). On doit pouvoir expliquer ainsi les huit composantes trouvées expérimentalement ([9]).

([1]) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 17 et 1276.
([2]) DAVYDOV, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 18, 1948, p. 210.
([3]) WINSTON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 156.
([4]) D. P. CRAIG et HOBBINS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 539, 2302 et 2309.
([5]) BROOUDE, MEDVEDEV et PRIKHOTJKO, *J. Exp. Théor. Phys. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 665.
([6]) A. ZMERLI, H. POULET et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 29.
([7]) A. PRIKHOTJKO, *J. Phys. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 257.
([8]) D. S. MC CLURE et O. SCHNEPP, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1575.
([9]) A. ZMERLI, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.
([10]) P. PESTEIL et A. CIAIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.; Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la chimisorption et de la photodésorption sur titane oxydé.* Note (*) de MM. **Philippe Weulersse**, **Minko Balkanski** et **Pierre Aigrain**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mesure de la variation de la différence de potentiel de Volta permet de suivre les processus d'adsorption et d'ionisation de gaz tels que l'oxygène, par exemple sur des couches minces d'oxyde. Les résultats contribuent à la compréhension du mécanisme de la croissance des couches d'oxyde et, éventuellement, à l'établissement de la théorie de l'oxydation commençante et de la catalyse.



Nous avons enregistré en fonction du temps la différence de potentiel de Volta entre une électrode de titane recouvert de la couche d'oxyde qui se forme spontanément dans l'air à la température normale (épaisseur, environ 30 Å) et une électrode de référence en platine. La variation de la différence de potentiel donne la variation de la hauteur de la barrière de potentiel de la surface, si la surface du platine n'évolue pas.

Les mesures donnent directement la variation de la différence de potentiel de Volta dV, la variation de la densité M des ions en surface en fonction du temps dM/dt est reliée à la variation de la différence de potentiel de Volta. Lorsqu'on a affaire à un semi-conducteur, tel que l'oxyde de titane, la variation de la densité de charge qui, en fait, détermine le poten-

tiel de surface est liée à l'échange de porteurs libres entre les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur et l'atome neutre adsorbé physiquement à la surface. Le bilan de ces transitions qui sont à la base de la chimisorption ou de la photodésorption, se résume dans les quatre points suivants :

1. Transition d'un électron de la bande de conduction sur un atome d'oxygène neutre.

2. Émission spontanée d'un électron piégé sur l'oxygène vers la bande de conduction.

3. Transition d'un trou de la bande de valence sur un ion chimisorbé.

4. Émission spontanée par l'atome neutre d'un trou vers la bande de valence.

Les probabilités des transitions 1 et 3 sont respectivement proportionnelles à la densité d'électrons et de trous en surface. Ces densités dépendent de la hauteur V de la barrière de potentiel de la surface. V étant le potentiel de la surface, rapporté à celui qui existerait à l'intérieur du semi-conducteur, s'il était infini. Les probabilités des transitions 1 et 3 varieraient comme $n_0 \exp - (eV/kT)$ et $p_0 \exp (eV/kT)$ (n_0 et p_0 sont respectivement les densités d'électrons et de trous dans la masse du semi-conducteur). Les probabilités des transitions 1 et 4 qui correspondent à l'ionisation d'atomes neutres, sont proportionnelles à la densité P de ces atomes (qui peut être prise comme constante à une pression donnée). Les probabilités de transitions des processus 2 et 3 qui correspondent à la neutralisation d'ions sont proportionnelles à la densité M des ions. A l'équilibre thermodynamique, en vertu du principe des bilans détaillés, les processus 1 et 2 qui sont inverses l'un de l'autre se compensent : $(dM_1/dt) + (dM_2/dt) = 0$, pour la même raison $(dM_3/dt) + (dM_4/dt) = 0$. L'oxyde de titane TiO_2 étant un semi-conducteur de type n ($n_0 \gg p_0$) l'ensemble des transitions 1, 2. est alors beaucoup plus important que l'ensemble 3 et 4. Lorsqu'on approche de l'équilibre la cinétique d'adsorption est régie par les processus 1 et 2.

Dans le cas d'une couche mince d'oxyde formée sur un métal, la barrière de potentiel est constituée, partie par les donneurs ionisés, partie par deux densités de charge de signe contraire de part et d'autre de la couche d'oxyde. Une petite variation du nombre d'ions chimisorbés provoque une variation égale de charge de l'autre côté de la couche, cette couche se comporte comme un condensateur, nous avons $dQ = e\,dM = C\,dV$ tant qu'il reste des charges à l'interface métal-oxyde. Dans le cas présent, nous pouvons admettre que dV est proportionnel à dM.

Les deux effets étudiés sont :

a. Désorption. — En éclairant la surface en équilibre par de l'ultraviolet de longueur d'onde ($\lambda < 4\,000$ Å), telle que l'énergie d'excitation soit plus grande que la largeur de bande interdite de l'oxyde (3 eV dans le cas considéré), nous créons une densité Z de paires électrons-trous, ce qui modifie beaucoup la densité de trous ($Z \gg p_0$) et peu celle des élec-

trons ($Z \ll n_0$). Nous avons calculé la nouvelle distribution de trous dans la couche en tenant compte de la diffusion, du champ électrique et de la présence du métal, on trouve une densité en surface $Z \exp(eV/kT)$, la probabilité du processus 3 augmente beaucoup, les ions sont neutralisés, la barrière diminue jusqu'à ce que le potentiel de la surface atteigne une valeur stationnaire V_0 où il y a compensation entre les processus 1 et 3. Si l'on suppose que M la densité d'ions chimisorbés varie peu, dM/dt est la somme de deux termes, l'un en $\exp(eV/kT)$, l'autre en $\exp - (eV/kT)$.

En écrivant que pour V_0 la vitesse de chimisorption est nulle, il vient

$$\frac{dM}{dt} = - A' \operatorname{sh} \frac{e(V - V_0)}{kT} \qquad \text{ce qui donne} \quad t - t_0 = A \log \operatorname{th} \left[\frac{e(V - V_0)}{2kT} \right].$$

Cette loi n'est valable qu'au voisinage de l'état d'équilibre, pour une petite variation de V.

b. Adsorption. — A l'arrêt de l'éclairage, la surface regagne son état d'équilibre, seuls les processus 1 et 2 interviennent, en supposant encore que M est constant et en écrivant que pour $V = V_1$ la vitesse est nulle, il vient

$$\frac{dM}{dt} = B' \left[\exp - \frac{e(V - V_1)}{kT} - 1 \right], \qquad t - t_0 = B \left[\frac{e(V_1 - V)}{2kT} - \log \operatorname{sh} \left\{ \frac{e(V_1 - V)}{2kT} \right\} \right].$$

La figure 1 représente un enregistrement de la variation de la différence de potentiel de Volta pendant et après l'éclairage. On observe une baisse de la barrière pendant l'éclairage (photodésorption) suivie d'une remontée (chimisorption). Nous avons porté les courbes théoriques, les constantes A et B étant calculées à partir de points pris près de l'asymptote, l'accord est bon, sauf pour le début de la désorption où la variation de M et les hypothèses simplificatrices du calcul de la distribution des trous jouent un certain rôle.

Ces résultats confirment la théorie de chimisorption proposée par Aigrain et Dugas (1) et développée ultérieurement par Thuillier (2).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) P. Aigrain et C. Dugas, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 363; *voir* aussi Hauffe et Engel, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 366.

(2) J. M. Thuillier, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1958.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Intensité relative de quelques transitions γ de l'actinium* 227. Note (*) de M. **Roger Foucher**, présentée par M. Francis Perrin.

L'intensité relative des rayonnements γ de désexcitation du niveau de particule de 329 keV est mesurée par spectrométrie à scintillation. De cette mesure et de mesures de coïncidences α-γ et γ-γ on déduit une multipolarité probable de quelques transitions γ de l'^{227}Ac.

Les énergies des niveaux peuplés par l'émission α de la désintégration du ^{231}Pa, ainsi que le degré de leur population, sont très bien connus [1], [2], l'existence d'un rayonnement E_1 lent, vraisemblablement dû à la désexcitation d'un niveau d'énergie voisine de 27 keV est assurée [3], [4], [5], le caractère M_1, E_2 ou $M_1 + E_2$ de la plupart des autres rayonnements est probable [3] ainsi que l'existence d'un rayonnement E_1 dans le groupe de rayonnements 280-330 keV [5]. Le caractère 3/2 du niveau de 329 keV, déduit du facteur d'interdiction de l'émission α du ^{231}Pa vers ce niveau est très probable [6]. Cependant les coefficients de conversion interne des rayonnements de 260, 280, 300, 329 et 356 keV ne sont pas connus; leur rapport peut l'être si l'on mesure le rapport des intensités des électrons de conversion interne et l'intensité relative des rayonnements γ. Nous donnons dans cette Note une détermination de cette intensité relative ainsi que la nature du rayonnement de 30 keV postulé par Stephens et coll. [7] et dont l'existence expliquerait nos mesures antérieures de coïncidences α-γ et γ-γ.

La source de ^{231}Pa de 1 μc utilisée était extraite d'une quantité plus importante de ^{231}Pa très pur, préparé par M. Guillaumont pour ses études radiochimiques [8]. Le spectre α détecté par un cristal de Ics (Tl) de 0,3 mm d'épaisseur, montre qu'il n'y a aucune impureté radioactive ni dérivés. Les rayonnements d'énergie inférieure à 30 keV sont arrêtés par des écrans de Cu + Al afin d'éviter les pics d'addition dus aux coïncidences 27 keV — spectre γ. L'ensemble cristal INa (Tl), photomultiplicateur EMI 5914 A utilisé à la détection des γ a une résolution de 9,6 % pour les γ de 187 keV du ^{222}Rn et 9 % pour ceux de 323 keV du ^{51}Cr.

La décomposition du spectre γ complexe du ^{231}Pa montre l'existence de cinq raies de 260, 280, 300, 330 et 357; l'énergie des quatre derniers rayonnements est certainement connue avec une erreur inférieure à 3 keV. Toutes corrections d'efficacité et de rapport photopic-compton faites, les intensités relatives sont :

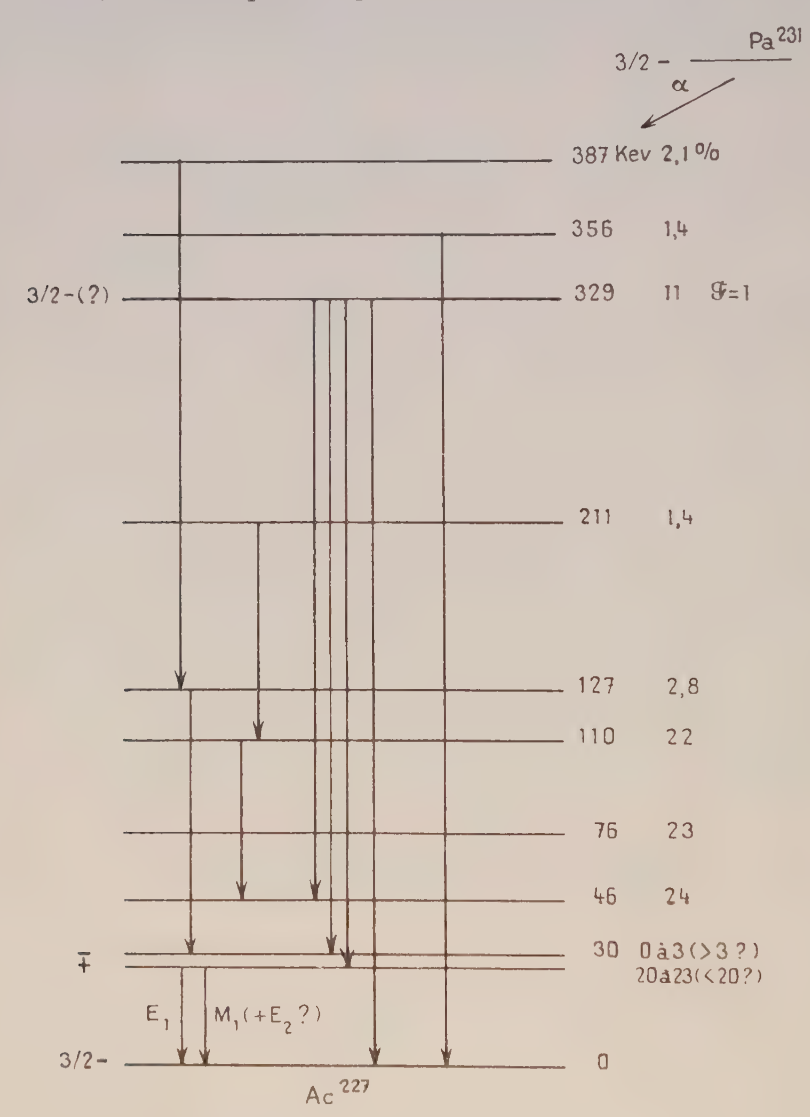
E (keV)............	260	280	300	330	357
I relative............	0,1	1	4	1	0,37

Discussion. — Le niveau de 329 keV semblant bien être un niveau de particule de spin et parité 3/2-(6), le rayonnement de 329 (330) keV pourrait être de nature $M_1(+ E_2?)$. Les probabilités d'émission déduites du

modèle de la particule indépendante donneraient pour le rapport d'embranchement de rayonnements M_1 de 330 et 280 keV la valeur

$$\left(\frac{330}{280}\right)^3 \frac{1+\beta 330}{1+\beta 280} \sim 1,$$

β étant le coefficient de conversion interne; cette valeur, égale à la valeur expérimentale, donne à penser que le rayonnement de 280 keV serait de



même nature que le rayonnement de 330 keV.

L'interdiction de la probabilité d'émission d'un rayonnement E_1 de 300 keV [5] serait de l'ordre de 100 par rapport aux estimations de Weisskopf.

Par ailleurs, l'analyse de la courbe de coïncidence α-γ (27 keV) [5] montre qu'il n'y a pas plus de 2 % (environ) de coïncidences instantanées; la courbe de coïncidences X_K (γ de 100 keV) — γ (27 keV) est composite

et formée de coïncidences instantanées et différées; la vie moyenne des niveaux d'énergie supérieure à 280 keV est inférieure à 2.10^{-9} s; enfin la courbe de coïncidences γ (280 à 330) — 27, moins précise que la courbe α-γ (27 keV) est essentiellement formée de coïncidences différées, mais une faible proportion de coïncidences instantanées ne peut être exclue. Ces observations ne sont donc pas en désaccord avec l'existence d'une transition de 27 keV aboutissant à un niveau d'énergie supérieure à 280 keV. Il apparaît cependant peu probable qu'une telle transition (possible), en parallèle de laquelle se trouveraient des transitions M_1, $M_1 + E_2$ ou E_1 d'énergies dix fois plus grandes puisse être observée ainsi. L'existence dans le schéma de Stephens et coll. [7] d'un niveau de 30 keV rend mieux compte des résultats; ce niveau serait peuplé par 5 % des désintégrations α par l'intermédiaire de la désexcitation du niveau de 127 keV, et si l'on n'envisage qu'il soit peuplé directement, le rapport maximum de 2 % de coïncidences instantanées α-γ conduit à un coefficient de conversion interne supérieure à une trentaine pour ce rayonnement γ de 30 keV; l'importance de la conversion interne d'un rayonnement E_2 de cette énergie est telle qu'on ne verrait pas de coïncidences X_K — 30 keV; il est donc vraisemblable qu'il existe un niveau de 27 à 30 keV se désexcitant par une transition M_1 ou $M_1 + E_2$ vers le fondamental. Si tel est le cas, le coefficient de conversion M_1 théorique étant voisin de 120, le niveau de 30 keV se désexcite par un rayonnement M_1 pur après avoir été peuplé par la désexcitation γ de niveaux supérieurs et quelques pour-cent, au maximum, des α émis par le ^{231}Pa. On ne pourrait expliquer une désexcitation de ce niveau par un mélange $M_1 + E_2$ avec un pourcentage notable de E_2, que si un pourcentage supérieur à quelques pour-cent des α émis par le ^{231}Pa aboutissait à ce niveau. Nous admettrons donc le schéma de désintégration provisoire (*fig.* 1) comme guide pour de nouvelles mesures de coefficients de conversion interne et de corrélations angulaires, qui devraient permettre de reconnaître avec certitude les rayonnements E_1 dont la détection est précieuse pour l'isolement dans ce spectre complexe des niveaux de particules; on se trouve d'ailleurs en présence d'un problème analogue à celui du ^{223}Ra [9], [10], [11].

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) S. Rosenblum, E. Cotton et G. Bouissières, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 825.
(2) J. P. Hummel, *Thesis VCRL*-34-56, July 1956.
(3) P. Falk-Vairant et M. Riou, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 65.
(4) J. Teillac, M. Riou et Desneige, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 41.
(5) R. Foucher, L. Dick, N. Perrin et H. Vartapetian, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 581.
(6) Y. Petit, *Thèse*, Paris, 1959.
(7) F. S. Stephens, F. Asaro et I. Perlman, *Rev. Mod. Phys.*, 30, n° 2, 1958.
(8) R. Guillaumont, *Thèse*, 3e *cycle*, Paris, 1960.
(9) H. Vartapetian, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1109.
(10) R. S. Pilger, *Thesis UCRL*-3877, July 1957.
(11) R. Foucher et Y. Petit (sous presse).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par diffusion et absorption résonnante du niveau de 10,5 MeV du magnésium 24.* Note (*) de M. **André Bussière de Nercy**, présentée par M. Francis Perrin.

La distribution angulaire des photons diffusés présente un caractère dipolaire. Des expériences de diffusion et d'autoabsorption déterminent la section efficace d'absorption nucléaire à la résonance $\sigma_a^0 = 7 \pm 2$ barns. On obtient une largeur totale du niveau $\Gamma = 1,7 \pm 0,4$ keV. La largeur partielle $\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50$ eV semble grande pour un niveau à particule indépendante.

Un niveau de 10,5 MeV a été mis en évidence par diffusion résonnante des photons de freinage par le magnésium [1].

Nous avons cherché à établir les caractéristiques de ce niveau à l'aide du dispositif expérimental déjà décrit [1].

En faisant varier l'angle de diffusion θ des photons détectés de 40 à 140° par rapport au faisceau incident, nous avons pu effectuer la distribution angulaire des photons de 10,5 MeV. Cette distribution angulaire (*fig.* 1) présente un caractère dipolaire prédominant, ce qui correspond à un spin J = 1 pour ce niveau. D'après l'étude de la réaction ^{23}Na (d, n) ^{24}Mg [2], ce niveau a la parité +. La transition observée est donc une transition dipolaire magnétique.

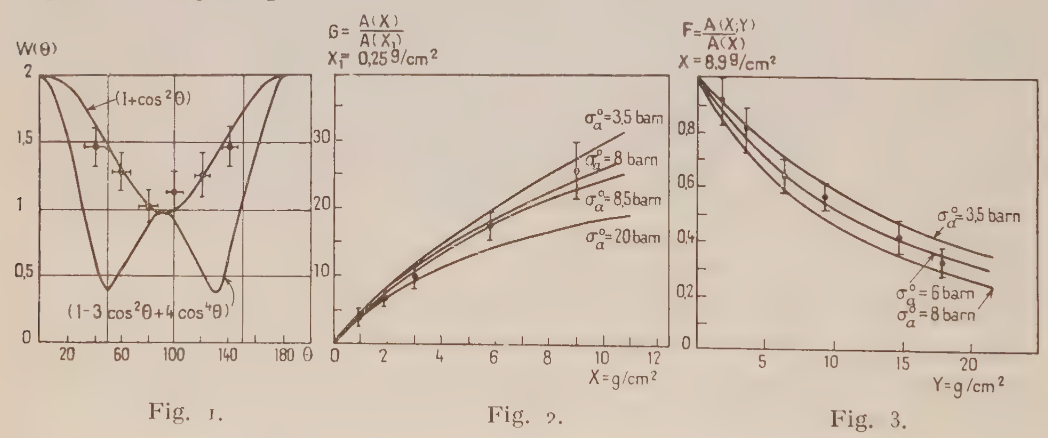


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Le nombre de photons diffusés par une cible d'épaisseur X atomes/cm² de ^{24}Mg dans la direction du faisceau incident est donné par

$$N(X) = KI(E_0)\frac{\Gamma_{\gamma_0}}{\Gamma}\int_0^X\int_{\text{rés.}} e^{-\left[\frac{2\sigma_e}{\alpha}+\sigma_a(E)\right]u}\,\sigma_a(E)\,du\,dE,$$

K étant une constante tenant compte de l'angle solide et de l'efficacité du détecteur. $I(E_0)$ le nombre de photons d'énergie E_0, dans une bande d'énergie de 1 MeV, incidents sur la cible, α l'abondance isotopique de ^{24}Mg; σ_e la section efficace d'absorption électronique; $\sigma_a(E)$ la section efficace

d'absorption nucléaire : en négligeant l'élargissement Doppler $\Delta = 16\,\text{eV} \ll \Gamma$:

$$\sigma_a(E) = g\pi\bar{\lambda}^2 \frac{\Gamma_{\gamma_0}\Gamma}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} = \sigma_a^0 \frac{1}{1 + 4\left(\frac{E - E_0}{\Gamma}\right)^2}.$$

Si l'on intègre par rapport à E, on obtient

$$A(X) = \pi\Gamma_{\gamma_0} k \int_0^x e^{-u} I_0(ku)\, du,$$

A (X) étant l'aire de la résonance $= N(X)/KI(E_0)$;

$$k = \frac{\alpha\sigma_a^0}{\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e}, \qquad x = \frac{\sigma_a^0 X}{2k} = \frac{X}{2\alpha}(\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_2)$$

et $I_0(ku)$ la fonction de Bessel d'ordre zéro à argument imaginaire.

La fonction $I_e(k, x) = \int_0^x e^{-u} I_0(ku)\, du$ a été tabulée par S. O. Rice (3) pour différentes valeurs de x et de k.

Si l'on introduit dans le faisceau incident un absorbant d'épaisseur Y atomes/cm² de ^{24}Mg, on obtient de même

$$A(X; Y) = \frac{\Gamma_{\gamma_0}}{\Gamma} \int_0^X \int_{\text{rés.}} e^{-\left[\frac{2\sigma_e}{\alpha} + \sigma_a(E)\right] u}\, e^{-\left[\frac{\sigma_e}{\alpha} + \sigma_a(E)\right] Y} \sigma_a(E)\, du\, dE$$

et, en intégrant sur E,

$$A(X; Y) = \pi\Gamma_{\gamma_0} k e^{\frac{1-k}{2} y} \int_y^{x+y} e^{-u} I_0(ku)\, du \qquad \text{avec} \quad y = \frac{\sigma_a^0 Y}{2k} = \frac{Y}{2\alpha}(\alpha\sigma_a^0 + 4\sigma_e).$$

Afin de déterminer la largeur partielle Γ_{γ_0} correspondant à l'émission d'un photon vers l'état fondamental et la largeur Γ du niveau, nous avons réalisé deux types d'expériences permettant d'obtenir la section efficace d'absorption à la résonance.

Des mesures ont été effectuées pour des cibles d'épaisseurs différentes. On peut alors tracer les courbes $A(X)/A(X_1) = G(k) = I_e(k, x)/I_e(k, x_1)$ pour différentes valeurs de k et de x. Nous pouvons ainsi déterminer k, c'est-à-dire $\sigma_a^0 = (4\sigma_e k)/[\alpha(1 - k)]$.

Nous avons, d'autre part, effectué des mesures d'autoabsorption pour différentes épaisseurs d'absorbant. On peut de même tracer les courbes

$$\frac{A(X; Y)}{A(X)} = F(k) = e^{\frac{1-k}{2} y} \frac{I_e(k, x + y) - I_e(k, y)}{I_e(k, x)}$$

pour différentes valeurs de k et de y, ce qui nous donne aussi σ_a^0.

L'examen des figures 2 et 3 nous donne, suivant la méthode de mesure,

$$\sigma_a^0 = 8{,}5 \pm 2 \text{ barns} \qquad \text{et} \qquad \sigma_a^0 = 6 \pm 2 \text{ barns}.$$

Nous obtenons donc $\sigma_a^0 = 7 \pm 2$ barns. L'imprécision obtenue vient

surtout de la faible intensité du faisceau de photons de freinage, ce qui entraîne des erreurs statistiques importantes et un étalonnage difficile de notre chambre d'ionisation utilisée pour la mesure de flux faibles.

Connaissant σ_a^0, nous pourrons déterminer Γ_{γ_0} en partant de l'une des expressions ci-dessus. Pour une cible de 32 mm de magnésium, nous avons obtenu

$$N(32\text{ mm}) = (1,66 \pm 0,17).10^{-4}\text{ MeV},$$

ce qui conduit à

$$\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50\text{ eV}.$$

D'autre part, $\Gamma = (6\pi\lambda\!\!\!^{-2}/\sigma_a^0)\,\Gamma_{\gamma_0}$, c'est-à-dire $\Gamma = 1,7 \pm 0,4$ keV.

La largeur Γ_{γ_0} obtenue peut aussi comprendre la largeur Γ_{γ_1} correspondant à une transition vers le premier niveau excité de 1,37 MeV (4) du ^{24}Mg de spin $J = 2^+$ car la résolution du détecteur ne permet pas de séparer les raies de 10,5 et 9,1 MeV. Le rapport $\Gamma_{\gamma_1}/\Gamma_{\gamma_0}$ théorique étant de l'ordre de 2/3, on obtiendrait alors des largeurs $\Gamma_{\gamma_0} = 110 \pm 30$ eV et $\Gamma = 1 \pm 0,3$ keV. Cette largeur Γ_{γ_0} semble, de toutes façons, grande pour un niveau à particule indépendante.

Bien qu'un niveau de 10,5 MeV ait déjà été signalé (2) pour ^{24}Mg, il n'est pas totalement exclu que le niveau observé appartienne à ^{26}Mg; les mesures précédentes correspondraient dans ce cas à $\sigma_a^0 = 48 \pm 10$ barns, $\Gamma_{\gamma_0} = 180 \pm 50$ eV et $\Gamma = 250 \pm 60$ eV. Il est tout à fait exclu que ce niveau appartienne à ^{25}Mg car le seuil de la réaction (γ, n) est de 7,3 MeV pour cet isotope.

Des mesures sont en cours afin de préciser les embranchements $\Gamma_{\gamma_1}/\Gamma_{\gamma_0}$, $\Gamma_{\gamma_2}/\Gamma_{\gamma_0}$ correspondant à une transition vers l'état excité de 4,24 MeV (4) de spin $J = 2^+$ que nous avons observé, ainsi que la largeur Γ_α.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) M. Langevin et A. Bussière de Nercy, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 831.
(2) F. A. El Bedewi et M. A. El Wahab, *Nucl. Phys.*, 3, 1957, p. 385.
(3) S. O. Rice, *Bell. Syst. Techn. J.*, 27, 1948, p. 109.
(4) P. M. Endt et C. M. Braams, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 683.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation théorique du potentiel d'électrodes de carbones adsorbants.* Note (*) de MM. **René Vignaud** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le potentiel d'une électrode de carbone adsorbant peut être interprété à partir de la théorie de l'adsorption et de la théorie de Debye-Hückel, des électrolytes forts. On peut envisager de ce fait une base de zéro absolu pour les tensions d'électrodes de références en Électrochimie.

Des études récentes de Tomassi [1] ont mis en évidence la variation du potentiel d'électrode de carbone adsorbant en fonction du temps. Dans ses mesures, Tomassi considère que ce potentiel d'électrode correspond à une tension d'oxydoréduction suivant la loi de Nernst. Or, en opérant, d'une part en milieu ionisé soigneusement dégazé et exempt de toute trace d'oxygène et, d'autre part, avec des carbones adsorbants également dégazés de toute trace d'oxygène, nous avons pu mettre en évidence le même phénomène que Tomassi. Dans notre cas, nous ne pouvons cependant pas considérer que nous sommes en présence d'un système oxydoréducteur.

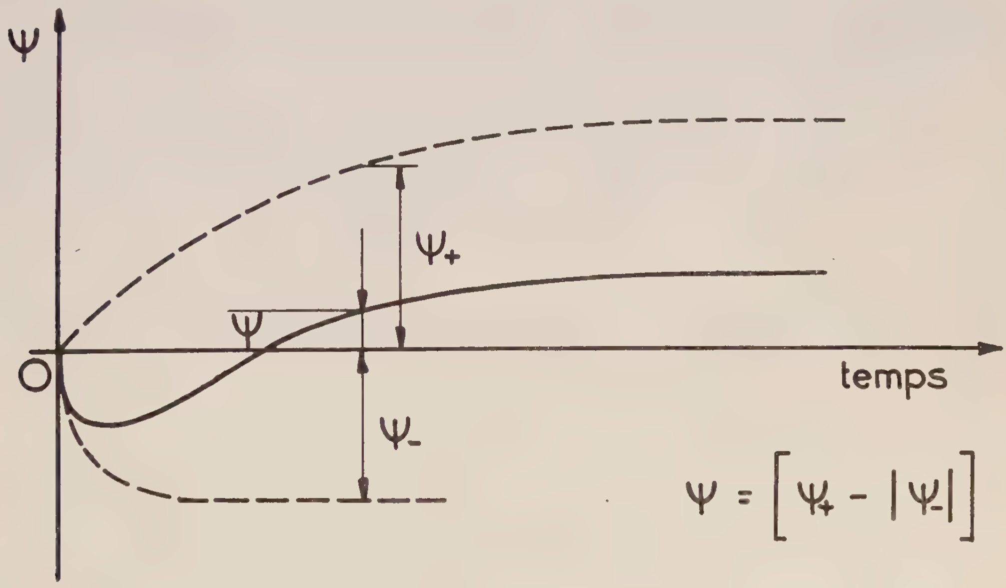


Fig. 1.

En particulier, nous avons pu opérer non seulement comme Tomassi en milieu contenant des ions Cl^-, mais en plus dans des milieux acidobasiques comportant des ions H^+ ou OH^-.

Le fait de reproduire les isothermes de Tomassi en systèmes non oxydoréducteurs, nous a conduit à envisager que les potentiels d'électrodes, ne sont pas, en fait, des tensions d'oxydoréduction. Nous considérerons

alors que nous sommes dans un système dispersé auquel nous pouvons appliquer la théorie classique de Debye-Hückel. Dans ce cas, nous devons calculer un potentiel de caractère électrostatique que la théorie montre être de la forme

$$\psi = \frac{nze}{Dr} \frac{1}{1 + rA\sqrt{I}},$$

n désigne le nombre d'ions adsorbés, z la charge des ions, e la charge élémentaire, D la constante diélectrique du milieu, I la force ionique de la solution,

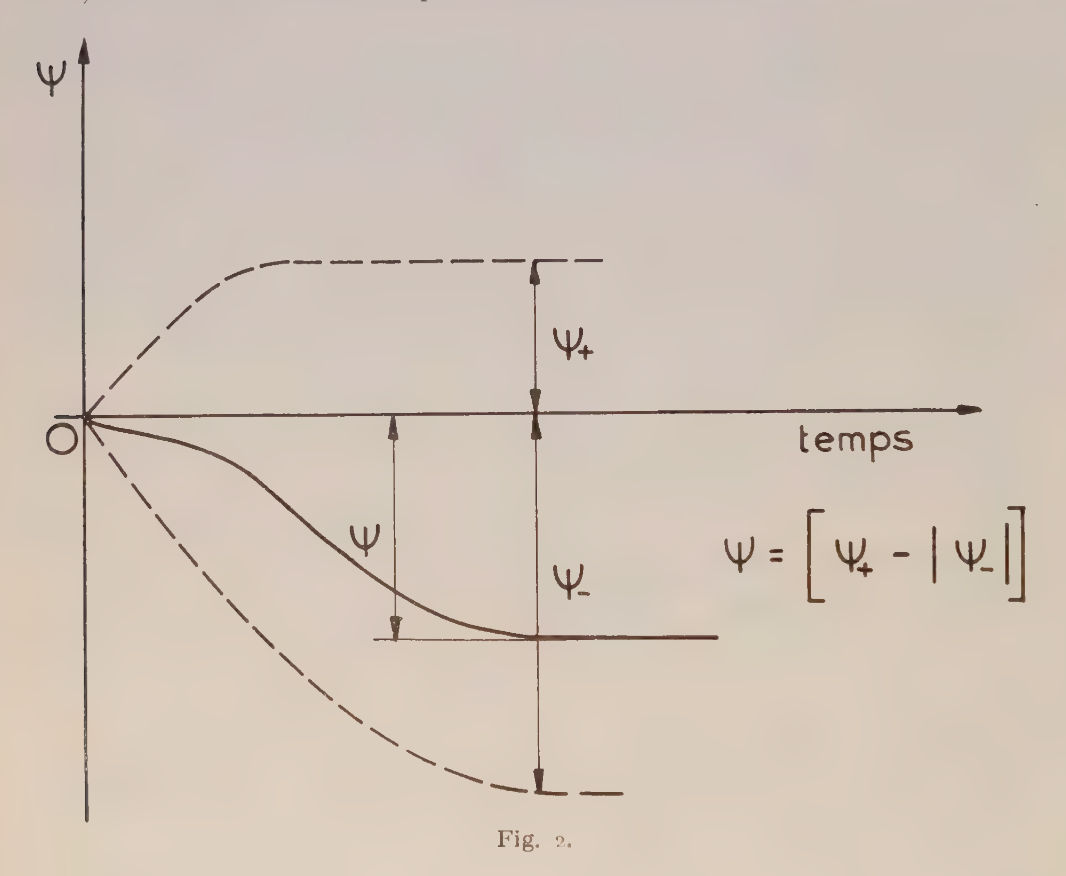


Fig. 2.

r le rayon d'une particule de carbone assimilée à une petite sphère. A est une constante calculable par la théorie et égale à $4\pi e^2/DkT$.

En appliquant la conception de Langmuir à la cinétique d'adsorption des ions, nous pouvons dire qu'il se fixe par seconde sur le carbone $Ka(N - n)$ ions par adsorption. Dans le même temps, il s'en détache $K'n$ par agitation thermique. K et K' sont des constantes, a l'activité des ions, N le nombre d'ions fixés à la saturation et n le nombre fixé à l'instant t.

La vitesse d'adsorption suit donc la loi

$$\frac{dn}{dt} = Ka(N-n) - K'n.$$

En intégrant, nous obtenons

$$n = \frac{N}{1 + \frac{K'}{K}\frac{1}{a}}\left[1 - \exp - (Ka + K')t\right].$$

Cette formule donne donc le nombre d'ions adsorbés de chaque espèce i. Le potentiel de l'électrode, fonction de tous les types d'ions adsorbés est pour chaque espèce i :

$$\psi_i = \frac{N i z i e}{D r}\,\frac{1}{1 + \frac{K'}{Ka}}\,\frac{1}{1 + rA\sqrt{I}}\left[1 - \exp - (Ka + K')t\right].$$

Le potentiel résultant est donc

$$\psi = \Sigma\psi_i.$$

Ce potentiel résultant de la composition algébrique des potentiels partiels évolue comme l'indiquent les figures 1 et 2 en fonction du temps. Les courbes obtenues sont absolument identiques aux courbes expérimentales dans le cas des ions Cl^- en solution KCl (*fig.* 1), ou en solutions basiques diluées et dégazées (*fig.* 2).

L'expression de ψ rend donc compte de l'influence de l'activité sur la vitesse de stabilisation, et du sens de l'évolution suivant les proportions des ions positifs et négatifs. En outre, l'allure des courbes permet alors d'envisager les conditions à remplir pour obtenir une électrode de potentiel zéro absolu, sans pour cela faire certaines hypothèses comme celles introduites dans les essais de détermination d'une base de zéro absolu à partir des phénomènes électrocapillaires.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) W. Tomassi et H. Jankomska, *C. R.* 10e *Réunion du Comité Inter. de Thermo. et Cin. électrochim.*, Vienne, 1959 [*Electrochem. Acta* (sous presse)].

CHIMIE PHYSIQUE. — *La détermination du module de substitution dans les hydroxyéthylcelluloses.* Note (*) de M. **Jean Quinchon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le module de substitution des hydroxyéthylcelluloses est mesuré par une méthode déjà décrite, à laquelle ont été apportées quelques améliorations; la précision du dosage est de l'ordre de 5 %.

La détermination du module de substitution (M. S.) dans les hydroxyéthylcelluloses, c'est-à-dire du nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur la cellulose par groupe glucose, a été mise au point par Morgan [1] en utilisant une méthode dérivée de l'analyse alcoxylique de Zeisel.

La réaction employée est une attaque des chaînes oxyéthyléniques par l'acide iodhydrique concentré chaud; il se forme de l'iodure d'éthylène qui est décomposé, soit en iodure d'éthyle, soit en éthylène, suivant le schéma

$$R{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH + 3\,IH \rightarrow RI + I{-}CH_2CH_2{-}I + 2\,H_2O,$$

$$\left\{\begin{array}{lll} I{-}CH_2{-}CH_2{-}I & \rightarrow & CH_2{=}CH_2 + I_2, \\ CH_2{=}CH_2 + IH & \rightarrow & C_2H_5I \qquad\qquad x \end{array}\right.$$

soit globalement

$$R{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + (3+x)\,IH$$
$$\rightarrow RI + x\,C_2H_5I + (1-x)\,CH_2{=}CH_2 + 2\,H_2O + (1-x)\,I_2.$$

L'iodure d'éthyle est absorbé par une solution alcoolique de nitrate d'argent; l'éthylène, par une solution de brome dans l'acide acétique. Le nitrate d'argent est titré en retour par le thiocyanate de potassium; le brome par iodométrie.

Nous avons utilisé cette méthode avec succès au cours d'une étude de la fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose [3].

Nous pouvons tirer de cette utilisation les conclusions suivantes qui n'ont pas été indiquées par Morgan :

1. L'absorption de l'éthylène par le brome est une opération très délicate. Nous avons observé, par exemple, l'importance de la température et de la lumière : deux mesures effectuées sur le même produit, le matin et l'après-midi, en été, sur une paillasse bien éclairée, donnaient toujours une différence systématique, à savoir une augmentation sensible l'après-midi de la quantité fixée sous forme de C_2H_4. Des essais à blanc ont confirmé ce résultat. En préservant par un papier noir le tube absorbeur à brome, il a été possible de remédier à cet inconvénient : la correction d'essai à blanc a pratiquement disparu. D'autre part, il a été constaté une évolution

dans le temps de la solution de brome : il ne faut pas travailler avec une solution trop fraîchement préparée.

2. L'absorption de l'iodure d'éthyle se fait mieux que celle de l'éthylène : il est donc intéressant d'augmenter au maximum la fraction dosée sous forme de C_2H_5I. Il faut opérer avec un acide fraîchement distillé (sous azote) avec un excès certain d'acide; la température de 145° C doit être obtenue rapidement, et maintenue pendant toute la réaction. Dans ces conditions, il est obtenu en général au moins 80 % de fixation sous forme de C_2H_5I.

3. La réaction doit être effectuée sous un courant de gaz carbonique dont la vitesse doit être réglée avec précision. Il est très facile d'avoir des entraînements de IH vers l'absorbeur à NO_3Ag. Nous avions pensé, à l'exemple de Sönnerskog [2], ajouter à la sortie du réfrigérant à air, un véritable tube absorbeur assez profond, en remplaçant le phosphore rouge indiqué par Morgan par une solution concentrée de bicarbonate de sodium. Cette méthode est mauvaise : en effet, l'iodure d'éthyle, peu volatil (É 72° C) se condense alors partiellement dans le piège et les résultats sont alors erronés par défaut (voir *remarque finale*).

4. Des essais systématiques nous ont permis de déterminer statistiquement la précision et la fidélité de la méthode. Quatorze mesures effectuées à plusieurs jours d'intervalle sur le même produit ont donné les résultats suivants :

Taux moyen : E = 14,25 % (soit M. S. = 0,61);

Écart-type : $\sigma = 0{,}53$ %, soit $\sigma/E = 3{,}7/100$;

Écart maximal : $e = 1{,}95$ %, soit $e = 3{,}7\,\sigma$;

Répartition statistique sensiblement normale.

En effectuant deux dosages successifs sur ce produit, il existe donc 92 chances sur 100 d'obtenir le résultat avec une erreur absolue maximale de $2\sigma_m = 2(\sigma/\sqrt{2}) = 0{,}75$ %, ce qui se traduit par une erreur relative de 5 % sur le M. S.

D'autres essais semblables ont montré que cette précision est du même ordre pour un M. S. supérieur à 0,5, mais qu'elle descend à 10 % pour un M. S. de l'ordre de 0,3 (il est alors indispensable d'augmenter la prise d'essai).

5. Par ailleurs, nous avons vérifié l'exactitude de nos résultats en analysant un échantillon commercial Cellosize WS 100 d'origine américaine; nous avons trouvé sur ce produit un résultat très voisin de celui de Morgan [1] : M. S. = 1,48 au lieu de M. S. = 1,44.

6. *Remarque finale.* — Par suite de l'absorption facile de C_2H_5I dans un premier tube absorbeur à CO_3NaH, certains de nos résultats obtenus avec un appareil de Morgan modifié au cours de l'étude des hydroxyéthylcelluloses, ont été faibles (dans un rapport d'ailleurs relativement constant).

Il en résulte qu'il faut corriger ainsi les nombres donnés dans une Note précédente [3] :

Page 1006 :

1° *Réactions à basse température :* 6e ligne en remontant et suivantes, *lire*, augmente régulièrement avec le temps sans tendre vers aucune limite apparente :

Durée de réaction......	1 jour	3 jours	5 jours	7 jours	1 mois
M. S.	0,25	0,94	1,90	2,49	6,79

Page 1007 :

2° *Réactions à température moyenne :* 3e et 4e lignes, *lire*, pour obtenir un M. S. voisin de 1,0, il faut : 18 h à 32° C, 7 h à 40° C, 4 h 30 à 48° C.

17e ligne et suivantes, *lire*, après 16 h vers 20° C : M. S., 0,24 dans l'acétone à 140 g/l; M. S. 2,37 dans l'éther de pétrole à 96 g/l; après 8 h à 40° C : M. S., 1,08 dans l'acétone à 140 g/l; M. S., 2,05 dans l'éther de pétrole à 96 g/l; après 3 h à 49° C : M. S., 1,27 dans l'acétone à 98 g/l.

23e ligne, *lire*, à la température de 70° C (M. S., 0,20 après 3 h).

Réactions sur la cellulose en présence de soude : 6e et 7e lignes en remontant, *lire* En solution éther de pétrole 96 g/l, la cellulose activée donne M. S., 1,05 après 17 h de réaction à 40° C.

2e et 3e lignes en remontant, *lire*, à chaud, elle est meilleure en solution acétonique (nous avons pu obtenir un produit M. S. voisin de 2).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 500.

(2) S. Sönnerskog, *Some Ethers of Cellulose and Starch*, Domsjö, 1952.

(3) J. Quinchon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1006.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Exemple de réaction-test en catalyse hétérogène : La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide.* Note de MM. **Joseph C. Kuriacose** et **Fernand Coussemant**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des catalyseurs peut avantageusement être effectuée en recourant à des réactions-tests choisies pour leur netteté et la simplicité d'exploitation des résultats expérimentaux. La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide répond à ce critère et ceci est illustré par un exemple d'application.

Un labeur considérable a été dépensé depuis de nombreuses années pour tenter d'élucider le mécanisme d'action des catalyseurs hétérogènes en étudiant séparément ses différentes étapes et, en particulier, l'adsorption chimique sans que la complexité des processus mis en jeu ait permis d'obtenir des résultats à la mesure de l'effort fourni.

La catalyse étant essentiellement un mode d'activation de la réaction chimique, on peut se demander s'il ne convient pas de s'adresser directement à celle-ci pour étudier le catalyseur. La théorie classique de Langmuir-Hinshelwood fournit en effet une première base pour interpréter les faits expérimentaux et le problème revient alors à sélectionner un certain nombre de réactions-tests permettant de caractériser les divers types de catalyseurs du point de vue de l'adsorption et de la vitesse de réaction [1].

Pour éviter toute ambiguïté relativement au partage du catalyseur entre plusieurs réactifs, il convient de rechercher dans ce but des réactions qui n'impliquent qu'un seul réactif, dont les produits soient sans effet sur la transformation ou facilement éliminables et qui ne donnent lieu à aucune réaction parasite. La déshydratation du cyclohexanol en phase liquide fournit un exemple particulièrement illustratif d'une telle réaction-test dans le cas des catalyseurs du type des silicoalumines.

Expérimentalement, on chauffe le cyclohexanol avec un poids connu de silicoalumine dans un ballon surmonté d'une colonne de distillation. La réaction fournit exclusivement du cyclohexène et de l'eau qui passent en tête avec une extrême facilité et sont recueillis dans une éprouvette graduée où, en raison de leur insolubilité réciproque, ils se séparent en deux couches. On suit la réaction en lisant le volume de cyclohexène recueilli et il est possible de vérifier la bonne qualité du fractionnement en s'assurant que les volumes d'eau et de cyclohexène sont dans le rapport théorique. Dans les conditions normales, la température d'ébullition s'établit à 155° C, légèrement en dessous du point d'ébullition du cyclohexanol et la vitesse de réaction prend une valeur constante, indépendante du volume de cyclohexanol restant (*fig.* 1). On peut aller ainsi pratiquement jusqu'à sec et, durant plusieurs essais successifs, le charbonnement sur le catalyseur peut être considéré comme inexistant.

La silicoalumine Houdry, du type utilisé pour le craquage des hydrocarbures, peut être employée sous forme de pastilles ou de poudre sans qu'on observe de différence significative dans la vitesse de réaction. On vérifie par ailleurs que celle-ci est proportionnelle au poids de catalyseur mis en œuvre.

En modifiant la pression sous laquelle a lieu l'ébullition, on peut facilement faire varier la température de réaction. On obtient ainsi les résultats de la figure 2 à partir desquels on calcule une énergie d'activation de 19,5 kcal/mol et la vitesse de réaction mesurée en moles par minute et par gramme de catalyseur peut être représentée par :

$$\log k = 6,70 - \frac{4\,270}{T}.$$

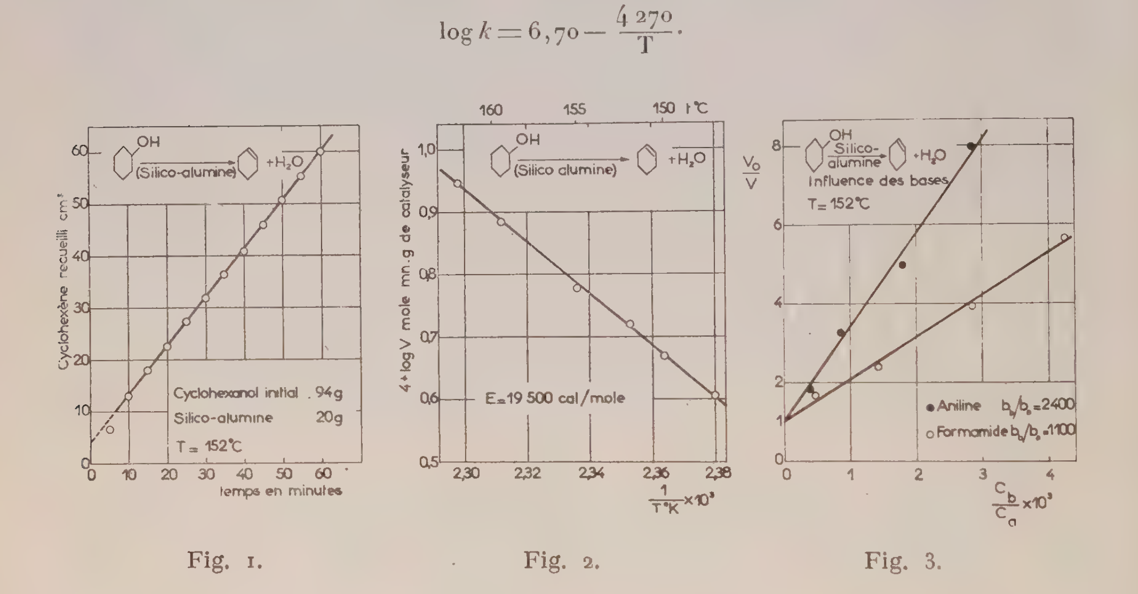


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Un exemple simple permet de montrer qu'une telle réaction est un outil efficace pour étudier le catalyseur. On admet en effet que les propriétés catalytiques de la silicoalumine sont liées à son acidité [2] et, dans cette hypothèse, son activité doit être efficacement réduite par adjonction de bases au milieu.

Si C_a et b_a sont la concentration du cyclohexanol en phase liquide et son coefficient d'adsorption sur le catalyseur et si C_b et b_b ont la même signification pour la base, on sait qu'en phase liquide on peut écrire, le catalyseur étant saturé [1] :

$$V = k\,\frac{b_a C_a}{b_a C_a + b_b C_b} \qquad \text{ou} \qquad \frac{k}{V} = 1 + \frac{b_b}{b_a}\,\frac{C_b}{C_a}.$$

La figure 3 dans laquelle on a porté V_0/V, c'est-à-dire k/V, en fonction de C_b/C_a illustre les résultats expérimentaux obtenus avec la formamide et l'aniline. Comme on l'attend, on obtient des droites dont la pente permet d'évaluer le rapport des coefficients d'adsorption de la base et du cyclo-

hexanol. On calcule ainsi que la formamide et l'aniline sont respectivement 1100 et 2 400 fois plus fortement adsorbées que celui-ci.

Les concentrations de base employées, inférieures à 10^{-2} mole/l, sont difficilement dosables dans le cyclohexanol mais on montre aisément que le résultat de la figure 3 implique que les concentrations mises en œuvre en phase liquide ne sont pas sensiblement modifiées par l'adsorption sur le catalyseur. Ceci est confirmé par le fait que, si on laisse la réaction se poursuivre, la vitesse décroît progressivement à mesure que la base se concentre en phase liquide, par consommation du cyclohexanol.

Il suffit donc de quantités infimes de base en phase adsorbée pour neutraliser le catalyseur et il s'ensuit que les quantités de réactifs adsorbées sur le catalyseur pour les besoins de la réaction sont aussi extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-5} mole par gramme de silicoalumine au plus. En outre, ce qui précède constitue un argument simple et direct en faveur de la relation entre l'acidité des silico alumines et leur activité catalytique.

Une expérimentation plus poussée et plus élaborée permettrait visiblement de recueillir des renseignements nombreux et précieux non seulement sur les silicoalumines, mais aussi sur les autres catalyseurs de déshydratation. Enfin, cette technique pourrait être étendue aux autres grandes classes de réactions catalytiques hétérogènes moyennant la sélection d'un certain nombre de réactions-tests.

(1) J. C. Jungers et coll., *Cinétique chimique appliquée*, éditions Technip, 1958.

(2) A. G. Oblad, T. H. Milliken Jr et G. A. Mills, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 3, 1951, p. 199.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES COUCHES MINCES. — *Formation des couches très minces de nickel. Action d'un champ électrique. Conséquences.* Note de MM. **Antoine Colombani** et **Guy Goureaux**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Cette étude concerne l'action d'un champ électrique longitudinal sur la formation d'une couche très mince de nickel. Le champ agit pendant l'évaporation du métal et pendant son évolution cristalline à la température ambiante.

L'un de nous ([1]) a déjà signalé l'influence d'un champ électromagnétique

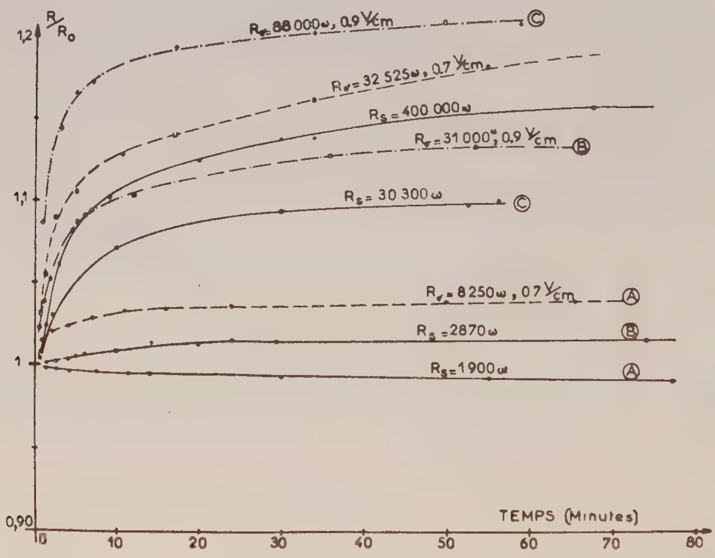


Fig. 1. — Les courbes en trait continu sont relatives à des lames évaporées en l'absence de champ, en trait discontinu à des couches évaporées en présence d'un champ (précisé sur chaque courbe). Les lames dont les courbes sont repérées pour la même lettre ont été obtenues simultanément (même « épaisseur massique »).

sur l'évolution des couches minces de nickel. Perrot, David ([3]), et d'autres auteurs ([4]), ([5]), précisèrent cette action pour l'argent et le plomb. Nous avons retrouvé leurs résultats.

Mais de plus l'influence du champ électrique se manifeste d'une manière très importante aux faibles épaisseurs en ce qui concerne le signe et la grandeur du coefficient de température de la résistance électrique ainsi que du phénomène de Hall.

Très brièvement en classant nos observations :

1° *Évolution spontanée des dépôts* (vide : 10^{-6} mm Hg, support amorphe poli optiquement, à la température ambiante). — *a*. Aux très faibles épaisseurs, l'évolution en fonction du temps de la résistance électrique se traduit comme on le sait par une croissance atteignant rapidement un palier. En l'absence d'un champ électrique appliqué, seuls peuvent agir en

moyenne, sur les atomes qui se déposent, les attractions mutuelles des atomes et le potentiel de surface du support.

b. En présence d'un champ électrique longitudinal appliqué dans le plan de la surface de condensation durant le dépôt et l'évolution de la couche, on constate une accélération de l'évolution spontanée, la courbe d'évolution de la résistance obtenue est au-dessus de la précédente (*fig.* 1).

Nous avons aussi vérifié que les résistances superficielles finales, pour une même « épaisseur massique » (même masse par unité de surface) étaient d'autant plus grandes qu'elles étaient évaporées dans un champ

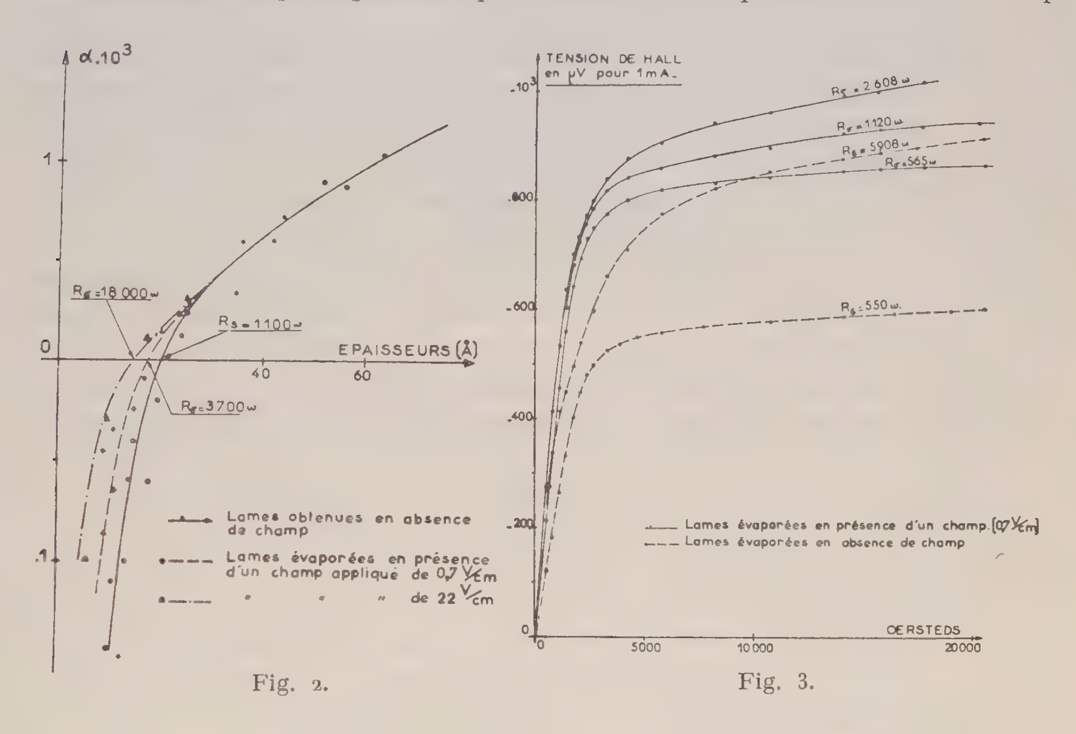


Fig. 2. Fig. 3.

électrique plus élevé. La valeur minimale (à la température ambiante) étant celle d'une lame évaporée sans champ.

Enfin, à « épaisseurs massiques » égales, au voisinage d'une résistance superficielle de 2 000 ω, l'application du champ pendant l'évaporation et l'évolution peut changer complètement le sens de celle-ci (*fig.* 1, courbes A).

2° *Coefficient de température mesuré à* 20° C [$\alpha = (1/R).(dR/dt)$]. — Nous avons déjà signalé (²) que le coefficient de température de la résistance de nos lames évaporées en l'absence de champ, recuites à 420° C, devenait négatif pour une résistance superficielle supérieure à 1200 Ω (< 20 Å). Lorsque les dépôts sont réalisés dans un champ électrique puis recuits, le changement de signe n'apparaît que pour des résistances superficielles d'autant plus élevées que le champ appliqué était plus important durant l'évaporation (*fig.* 2). Ce résultat nouveau montre que tout se passe comme si la formation de l'état métallique était favorisé par le champ électrique. L'allure des courbes permet de penser qu'avec des champs de plus en plus

grands, le coefficient de température serait positif pour des épaisseurs de plus en plus faibles.

L'interprétation la plus simple — en attendant d'autres faits — est d'attribuer au champ électrique, d'une part, une modification du champ de surface, d'autre part une orientation mutuelle des atomes au moment de la formation des premières couches ([7]), ([8]), ([9]), ([10]). Le fait que la résistance superficielle soit plus élevée à épaisseur massique égale semble indiquer, dans le cas où agit le champ électrique, une *compacité accrue* et une diminution d'épaisseur. L'ordre métallique apparaît à des épaisseurs plus faibles grâce à l'orientation.

3° *Effet Hall.* — Nous avons indiqué ([6]) que les lames très minces de nickel recuit, obtenues en l'absence de tout champ électrique, pouvaient présenter des changements de signe de l'effet Hall perpendiculaire. Lorsque ces lames sont évaporées en présence du champ électrique défini précédemment et recuites, ce phénomène disparaît et l'effet Hall obtenu est d'autant plus important (à épaisseur massique égale) que le champ appliqué pendant l'évaporation est plus élevé (*fig.* 3). Ce résultat s'explique également par l'apparition plus précoce de l'état métallique. L'aspect semiconducteur a disparu. La conductibilité est seulement électronique.

Nous poursuivons ces recherches qui nous paraissent présenter un grand intérêt pour tout ce qui concerne la physique des surfaces en général.

([1]) Colombani, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 17; *Ann. Phys.*, 19, 1944, p. 272.
([2]) Colombani et G. Goureaux, 248, 1959, p. 380.
([3]) Perrot et David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1753.
([4]) Van Itterbeck et de Grève, *Portugalia Physica*, 2, fasc. 2, 1946, p. 125.
([5]) M. G. Foster, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 250.
([6]) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 543.
([7]) Devienne, *Mém. Sc. Phys.*, fasc. 53, 1952,
([8]) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 8.
([9]) Debye, *Z. Phys.*, 21, 1920, p. 178.
([10]) W. H. Keesom, *Z. Phys.*, 11, 1921, p. 129 et 643.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la corrosion d'un acier doux non allié par le gaz brut de Lacq.* Note (*) de MM. **Jean A. Ternisien**, **Alfred Servasier**, Mme **Suzanne Barbezat**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La corrosion de l'acier non allié par le gaz brut de Lacq, donne naissance à la formation de kansite (Fe_9S_8), de pyrrhotine et d'un produit nouveau, probablement un sulfure, dont la constitution exacte reste à déterminer.

L'effluent de Lacq ([1]) arrive en tête de puits producteurs à une pression comprise entre 400 et 500 kg/cm² que l'on est conduit à réduire en deux stades ([2]), ([3]). Dans le premier stade, la pression est ramenée par l'intermédiaire de la duse réglable à 300-350 kg/cm². Dans le deuxième stade, la pression est diminuée jusqu'à la pression d'utilisation et l'effluent est réchauffé afin d'éviter la formation d'hydrates de carbone solides qui auraient pour effet de boucher l'orifice de détente. L'effluent est ensuite débarrassé de la gasoline et d'une partie de l'eau qu'il contient dans un séparateur trois phases « gaz-gasoline-eau ». Un réseau de collecte enterré recueille le gaz brut provenant des séparateurs pour être dirigé vers l'usine de purification. Pour véhiculer ce gaz sans risque de formation d'hydrates, on injecte dans ce réseau une certaine quantité de diéthylène-glycol; on y ajoute aussi un inhibiteur organique pour protéger l'acier. La pression du gaz dans le réseau est comprise entre 70 et 75 kg/cm². Un tronçon de canalisation du réseau de collecte mis en service en septembre 1958 a été retiré en août 1959 pour en examiner les dommages provoqués par la corrosion. Pendant cet intervalle de temps, la canalisation de 168,3 mm de diamètre extérieur et de 146,8 mm de diamètre intérieur a véhiculé 126 millions de mètres cubes de gaz brut. L'acier utilisé comprenait 0,21 % de carbone, 0,70 % de manganèse, 0,32 % de silicium, 0,03 % de soufre et 0,02 % de phosphore. Les caractéristiques mécaniques déterminées à l'aide de microéprouvettes prélevées dans la partie non corrodée, ont donné en moyenne 42 kg/mm² de charge de rupture, 27 kg/mm² de limite élastique et 32 % d'allongement.

L'examen de l'intérieur de la canalisation (*fig.* 1) a révélé une zone très corrodée formée de cratères (partie haute de la canalisation en place) et une zone sans dommage apparent (partie basse). La surface occupée par cette zone (hauteur d'eau de 50 mm) était recouverte par l'eau glycolée saturée de gaz brut de Lacq et contenant l'inhibiteur organique de corrosion. Par entraînement, cette eau contenait une quantité très faible d'hydrocarbures liquides.

Après attaque au nital 5, l'examen métallographique des deux zones a mis en évidence une structure normalisée de recuit formée de ferrite et de perlite pour les deux zones. La zone située à la partie haute (*fig.* 2 et 3)

est parsemée de nombreux cratères sphéroïdaux que l'on attribue à l'action d'une corrosion électrochimique; à l'intérieur de ces cratères apparaissent deux couches caractéristiques d'une corrosion homogène, une couche friable A d'environ 60 μ d'épaisseur et une couche plus compacte B d'environ 80 μ d'épaisseur. La zone située à la partie basse ne paraît que très légèrement altérée (*fig.* 3).

La recherche aux rayons X de la nature des constituants des couches corrodées dans la partie basse (I) (*fig.* 1), dans la partie moyenne basse (II), dans la partie moyenne haute (III) et dans la partie haute (IV) a porté, d'une part sur l'étude des produits de corrosion à l'aide de la chambre à incidence variable Legrand; l'incidence était de 20° et le rayonnement employé, celui du cobalt filtré par le fer. Un fragment plat de 5×5 mm a été découpé dans chacune des parties précitées puis examiné. Dans les parties I et IV, les prélèvements ont été localisés sur des parties apparemment peu corrodées; dans les parties II et III, les échantillons ont été prélevés sur des parties fortement corrodées et l'examen a porté sur les fonds des cratères de corrosion. Après un premier examen aux rayons X, les surfaces corrodées ont été grattées une ou deux fois puis réexaminées à nouveau. En outre, les produits détachés par grattage ont été analysés à l'aide de la méthode Debye-Scherrer. Le tableau ci-après donne le résultat de l'analyse radiocristalline.

		Fer α et oxydes de fer.				Sulfures de fer.				
		Fer								
Désignation des échantillons.		en gros cristaux.	en fins cristaux.	Oxyde de fer (FeO).	Oxyde de fer magnétique (Fe_3O_4).	Kansite (Fe_9S_8).	Pyrrhotine (Fe_7S_8).	Produit inconnu.	Pyrite (FeS_2).	Marcassite (FeS_2).
I. Partie basse.	(1)	*c*		*c*	*a*	*a*	*a*	*a*	*nd*	*nd*
	(2)		*nd*	*c*	*a*					
II. Partie moyenne basse.	(1)	*c*		*a*	*a*	*a*	*a*	*c*	*nd*	*nd*
	(2)									
III. Partie moyenne haute.	(1)	*a*	*b*	*a*	*a*	*c*	*c*	*b*	*nd*	*nd*
	(2)					*c*	*a*			
	(3)					*c*				
IV. Partie haute.	(1)	*b*		*nd*	*a*	*c*	*a*	*c*	*nd*	*nd*
	(2)					*c*	*a*			

(1) Surface; (2) Sous-couche; (3) Sous-couche profonde.

(*a*) Présent (traces); (*b*) en faible quantité; (*c*) en quantité importante; (*nd*) recherché, mais non décelé.

En résumé, l'analyse radiocristalline a permis d'observer :

1. Un produit inconnu non identifiable d'après les données rœntgénographiques qui pourrait être un sulfure complexe. Les premiers essais

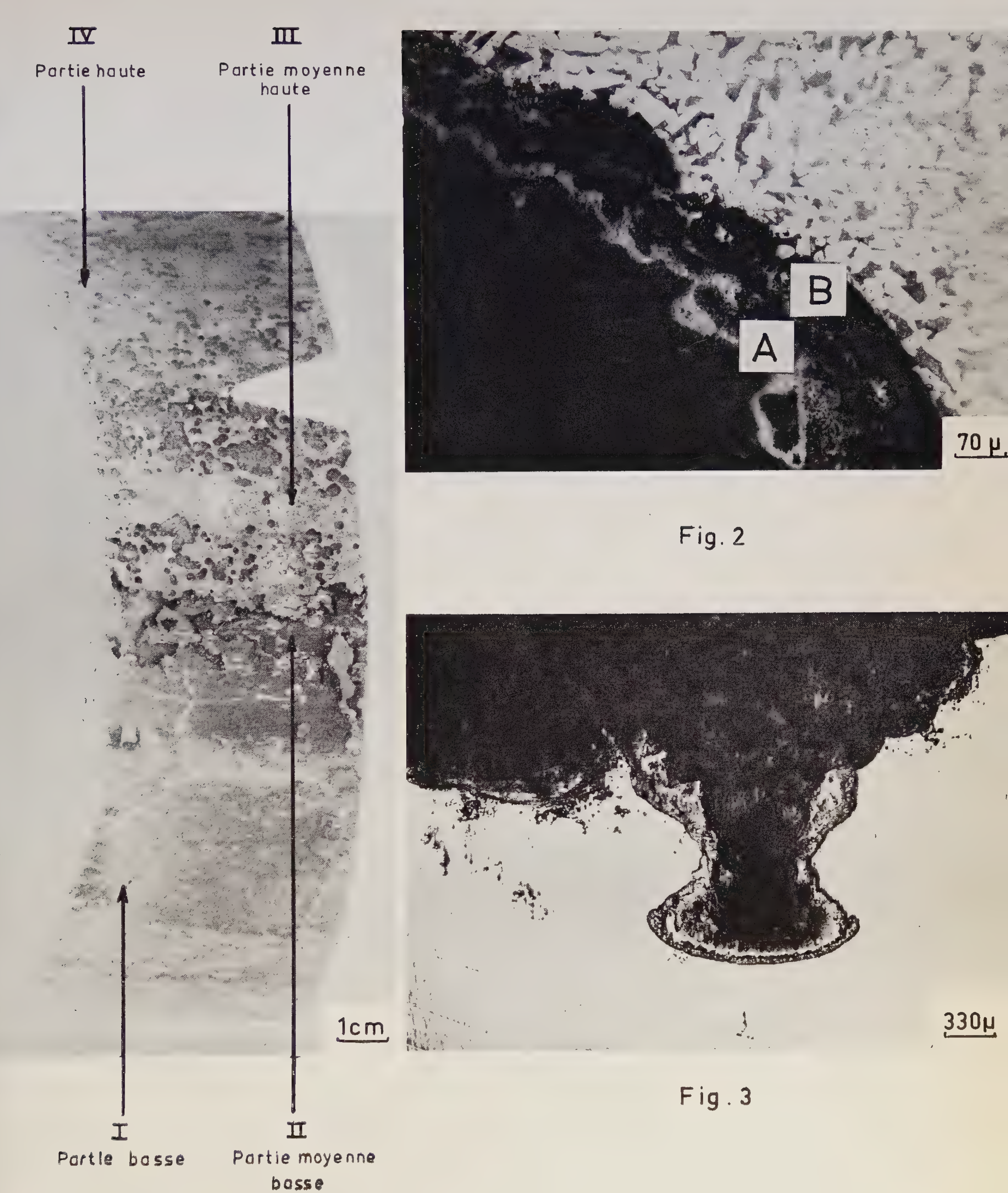


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

effectués sur la kansite ont montré que ce corps chauffé à 65° C pendant 15 h en tube scellé, donnait un diagramme très riche en ce produit nouveau; par contre, à 80° et jusqu'à 150° C, en présence de fer, la proportion de ce produit était minime. La kansite relativement stable jusqu'à 150° C en présence de fer a complètement disparu à 200° C. Le produit nouveau subsiste au contraire au-delà de 200° C.

Nous nous proposons d'étudier en détail le processus de formation du produit inconnu et d'en déterminer la nature, à la fois par voie chimique et par voie cristallographique. Dès maintenant, nous avons constaté que le chauffage de ce produit inconnu vers 250° donnait naissance à de la pyrrhotine, ce qui amène à penser qu'il s'agit bien d'un sulfure.

2. La présence d'une quantité importante de *fer* α et de FeO, ainsi que des traces de Fe_3O_4, *kansite*, *pyrrhotine* et produit inconnu dans la partie de la canalisation en contact avec le liquide et superficiellement (échantillon I).

En sous-couche après un premier grattage de la surface, il reste FeO et Fe_3O_4. Le fer est recouvert directement de FeO.

3. La présence en quantité importante de *kansite* et de produit inconnu, ainsi qu'une faible quantité de *pyrrhotine* et des traces de FeO et Fe_3O_4 dans la partie de la canalisation en contact avec le gaz brut de Lacq et superficiellement (échantillons II, III et IV).

En sous-couche après un premier grattage de la surface, il reste la *kansite* et la *pyrrhotine* et en sous-couche profonde après un second grattage, seule la *kansite subsiste*. Celle-ci se forme directement sur le fer et y semble assez fortement attachée; elle est toujours accompagnée d'un peu de *pyrrhotine*. Le fer en fins cristaux et les oxydes se détachent assez facilement de la couche de *kansite*.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Pour la composition chimique nominale de l'effluent, se reporter à la Note de J. A. Ternisien, A. Servasier, S. Barbezat et M. Bonnet-Gros, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1655.

(2) J. Feger, *Bull. A. F. T. P.*, n° 119, 1956.

(3) R. Enous, *Ch. Industrie*, 79, n° 6, 1958, p. 725-742.

(Centre de Recherches de Pau de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et Laboratoire des Rayons X du C. N. R. S.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Coprécipitation d'espèces chimiques macromoléculaires. Influence de la masse moléculaire sur le comportement du système ternaire acide polyacrylique-eau-polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En solution aqueuse, l'acide polyacrylique (APA) et la polyvinylpyrrolidone (PVP) réagissent en formant un précipité insoluble dans lequel le rapport des masses des deux polymères associés varie en fonction des quantités relatives de ces deux constituants dans l'ensemble du système. Dans une certaine zone de concentration, la masse moléculaire des échantillons utilisés modifie légèrement la répartition des deux constituants macromoléculaires dans les deux phases.

Dans une récente Communication ([1]), nous avons décrit quantitativement la précipitation d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone par addition de quantités croissantes d'une solution également aqueuse d'acide polyacrylique en donnant les valeurs du rapport r :

$$r = \frac{\text{Nombre de motifs monomères APA}}{\text{Nombre de motifs monomères APA} + \text{nombre de motifs monomères PVP}}$$

pour l'ensemble du système et pour le précipité qui se forme dans ces conditions.

Les résultats que nous rapportons ci-dessous ont pour objet plus parti-

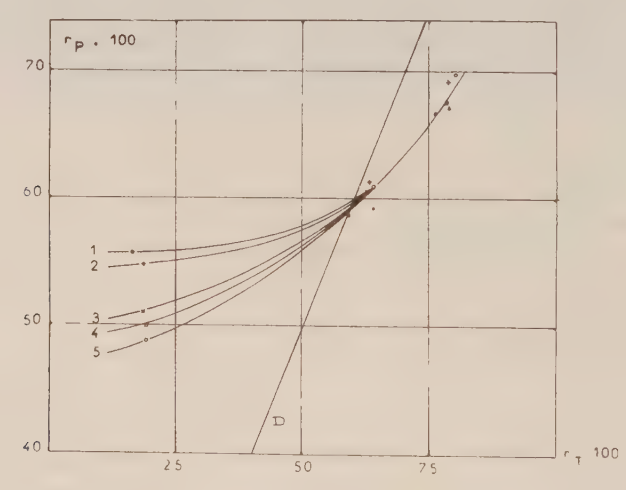


Fig. 1. — Variation de la valeur r_P du rapport r dans le précipité en fonction de la valeur r_T du même rapport dans l'ensemble du système pour des équilibres obtenus en ajoutant une solution d'APA ($[\eta]_{25^\circ C}$ dans HClN = 14,2 cm^3.g^{-1}) de concentration 1,26 % dans des solutions de PVP de masses moléculaires différentes.

1. Concentration initiale en PVP : 2,48 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 55,3 cm^3.g^{-1}
2. » » 2,10 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 50,3 »
3. » » 2,12 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 38,3 »
4. » » 2,06 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 24,0 »
5. » » 2,03 %. $[\eta]_{25^\circ C}$ = 15,8 »

La droite D est la diagonale $r_P = r_T$.

culier de préciser l'influence éventuelle de la masse moléculaire sur ces équilibres.

Résultats expérimentaux. — Des quantités croissantes d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique de concentration pondérale 1,26 % sont introduites goutte à goutte dans des solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone (concentration pondérale initiale voisine de 2 %) numérotées de 1 à 5.

Les différentes solutions de polyvinylpyrrolidone se distinguent entre elles par la masse moléculaire des échantillons dissous. Ceux-ci ont été isolés par fractionnement d'un produit brut préparé par polymérisation, en l'absence de tout catalyseur, d'un monomère préalablement rectifié.

Dans chaque cas nous avons établi, par analyse chimique, la correspondance entre la valeur r_T du rapport r dans l'ensemble du système et la valeur r_P de cette même grandeur dans le précipité. Le tableau I rassemble ces résultats avec les indications relatives aux échantillons de polyvinylpyrrolidone utilisés (viscosité intrinsèque, masse moléculaire et concentration initiale de la solution). L'acide polyacrylique avait à 25° C, une viscosité intrinsèque $[\eta]_{25^\circ C} = 14,2$ cm^3.g^{-1}. Sa concentration initiale était $(C_0)_{APA} = 1,26$ %.

Tableau I.

Caractéristiques de l'échantillon de polyvinylpyrrolidone.	r_T.	r_P.	$\frac{r_P}{r_T}$.
Fraction n° 1 :			
$[\eta]_{25^\circ C} = 55,3$	0,164	0,557	3,40
$M_{visc} = 137\,400$	0,593	0,587	0,99
$(C_0)_{PVP} = 2,48$ %	0,763	0,667	0,87
Fraction n° 2 :			
$[\eta]_{25^\circ C} = 50,3$	0,188	0,548	2,91
$M_{visc} = 116\,100$	0,633	0,613	0,97
$(C_0)_{PVP} = 2,10$ %	0,787	0,692	0,88
Fraction n° 3 :			
$[\eta]_{25^\circ C} = 38,3$	0,187	0,510	2,73
$M_{visc} = 81\,300$	0,630	0,606	0,96
$(C_0)_{PVP} = 2,12$ %	0,786	0,676	0,86
Fraction n° 4 :			
$[\eta]_{25^\circ C} = 24,0$	0,192	0,500	2,60
$M_{visc} = 41\,700$	0,641	0,592	0,92
$(C_0)_{PVP} = 2,06$ %	0,791	0,671	0,85
Fraction n° 5 :			
$[\eta]_{25^\circ C} = 15,8$	0,193	0,488	2,53
$M_{visc} = 22\,950$	0,643	0,610	0,95
$(C_0)_{PVP} = 2,03$ %	0,802	0,698	0,87

$[\eta]_{25^\circ C}$, viscosité intrinsèque à 25°C de la fraction de PVP en solution dans l'eau, exprimée en cm^3.g^{-1} M_{visc}, masse moléculaire moyenne viscosimétrique calculée par $[\eta]_{25} = 1,4.10^{-2}\,M^{0,70}$; $(C_0)_{PVP}$, concentration initiale de la solution de PVP.

Conclusions. — Les conclusions qui peuvent être tirées de cette étude apparaissent sur la figure 1.

La relation entre la composition du précipité et celle du système total est indépendante de la masse moléculaire de la polyvinylpyrrolidone lorsque la quantité d'acide polyacrylique introduite est suffisante pour provoquer la précipitation totale de la polyvinylpyrrolidone. Ceci se produit lorsque le rapport r_T devient égal ou supérieur à la valeur $(r_T)_c = 60\%$ pour laquelle précipité et système total sont caractérisés par une même valeur de r. Pour de plus faibles concentrations en acide, les expériences réalisées sur des fractions de polyvinylpyrrolidone de masses moléculaires différentes nous ont conduits à des valeurs de r_P légèrement mais significativement différentes. Dans ce domaine de concentrations la précipitation du polymère vinylique est incomplète et la phase solide est vraisemblablement formée d'une association des deux constituants macromoléculaires dans le rapport caractéristique $(r_T)_c$ imbibée d'une solution vinylique dont la concentration peut être rendue légèrement inférieure à celle du surnageant par suite d'un effet de sélection analogue à celui que nous avons décrit dans de précédentes publications ([2]). Ce dernier phénomène s'intensifiant lorsque la masse moléculaire du polymère « exclu » augmente, est à l'origine de la variation des valeurs trouvées pour r_P.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) J. Néel et B. Sébille, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1052.

([2]) J. Néel, *Ann. Chimie*, 2, 1957, p. 870.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et quelques propriétés du sélénite neutre d'uranium tétravalent*, $U(SeO_3)_2$. Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur décrit le mode de préparation qui est rendu délicat du fait des caractères particuliers du produit. L'étude des propriétés chimiques a permis de mettre en évidence, notamment, l'existence d'un phénomène d'oxydoréduction intramoléculaire dans ce composé.

Méthode de préparation. — Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 20 % nous dissolvons des cristaux de chlorure d'uranium (IV) UCl_4 [1]. Aussitôt, nous ajoutons à cette liqueur, un léger excès d'une solution aqueuse d'acide sélénieux à 30 % environ. Un abondant précipité gélatineux vert bleu se forme qu'on doit laver avec une solution d'acide acétique à 10 %. Le lavage est mené le plus rapidement possible; nous procédons par centrifugation.

Lorsque les eaux de lavage ne contiennent plus d'ions chlore, on lave 2-3 fois à l'eau pure et arrête l'opération. On sèche le produit sous vide et en présence de potasse fondue, jusqu'à poids constant. On verra la justification de ces précautions lors de l'étude des propriétés chimiques. Par pulvérisation de ce produit, on obtient une poudre vert bleu qu'on conserve à l'abri de l'air.

Analyse. — On dissout la prise d'essai dans de l'acide chlorhydrique au 1/3 en présence de brome et en s'aidant d'un chauffage modéré. On sépare le sélénium à l'état élémentaire au moyen d'hydrazine. L'uranium est transformé en oxyde U_3O_8. Le résultat moyen de nos analyses est consigné ci-après :

		U %.	Se %.	O %.
Pour $U(SeO_3)_2$	trouvé......	48,25	31,80	–
	théorie.....	48,39	32,18	19,51

Le sélénite d'uranium (IV) obtenu dans les conditions ci-dessus est amorphe. Nos divers essais en vue de sa cristallisation sont restés infructueux. En effet, les moyens calorifiques amènent assez rapidement la décomposition du produit et rendent, de ce fait, une cristallisation éventuelle sans objet.

La mesure de la densité de ce corps nous a donné $d_0^t = 5{,}02$.

La susceptibilité magnétique spécifique du produit mesurée à 20° C est $\chi_s = 4{,}5527.10^{-6}$ C. G. S.

Action de l'eau. — Le sélénite d'uranium (IV) subit une transformation au contact de l'eau. Cette réaction, très lente à la température ordinaire, s'accélère par le chauffage. Dans l'étude expérimentale, afin d'éviter une intervention éventuelle de l'oxygène de l'air, nous opérons comme suit : Du sélénite d'uranium (IV) et de l'eau sont introduits dans un tube épais

en Pyrex. On scelle ce tube après l'avoir vidé d'air et on le porte à 100° C pendant 20 h. L'analyse détaillée des produits de cette expérience conduit au schéma suivant de la réaction

(1) $$2U(SeO_3)_2 = 2U^{4+} + 4(SeO_3)^{2-},$$

(2) $$2U^{4+} + 2H_2O = 2[U(OH)]^{3+} + 2H^+.$$

En présence d'un réducteur, les ions $(SeO_3)^{2-}$ en l'occurence, on a la réaction

(3) $$2[U(OH)]^{3+} + 2H_2O = 2(UO_2)^{2+} + 6H^+ + 4e.$$

Les ions sélénieux issus de la relation (1) vont se partager entre les réactions ci-après. Ils donnent, d'une part, du sélénite d'uranyle,

(4) $$2(UO_2)^{2+} + 2(SeO_3)^{2-} = 2(UO_2)(SeO_3)$$

et, d'autre part, du sélénium par suite de leur réduction provoquée par la réaction (3) :

(5) $$(SeO_3)^{2-} + 6H^+ + 4e = Se + 3H_2O.$$

Une dernière fraction, qui se retrouve telle quelle dans la liqueur finale, correspond à la relation

(6) $$(SeO_3)^{2-} + 2H^+ = H_2SeO_3.$$

La réaction globale s'écrit alors

$$2U(SeO_3)_2 + H_2O = 2(UO_2)(SeO_3) + Se + H_2SeO_3.$$

Le sélénite d'uranyle ainsi obtenu est cristallisé.

Cette réaction est totale car le sélénite d'uranyle formé est stable dans les conditions opératoires ci-dessus et ne peut pas provoquer le processus inverse.

On peut remarquer que la vitesse de la réaction globale est conditionnée :

— par l'ionisation du sélénite d'uranium (IV) dans l'eau;

— surtout par la vitesse de la réaction (2); on sait que celle-ci est favorisée par la chaleur et inhibée par l'acidité du milieu.

En résumé, dans la réaction de l'eau avec le sélénite d'uranium (IV) l'action réciproque des produits d'hydrolyse donne lieu à un phénomène d'oxydoréduction sans l'aide extérieure, donc intramoléculaire.

Action des acides. — Le sélénite d'uranium (IV) est difficilement soluble dans les acides. Avec l'acide chlorhydrique il se produit une liqueur verte dans laquelle il est facile de déceler les ions U^{4+} et $(SeO_3)^{2-}$. Cette solution chlorhydrique se conserve bien car la très forte acidité du milieu empêche l'hydrolyse des ions U^{4+} dont la concentration est pourtant très forte. Ce fait confirme l'interprétation que nous avons donnée plus haut de la réaction avec l'eau.

L'acide nitrique agit en premier lieu comme oxydant :

$$3U(SeO_3)_2 + 2HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3(UO_2)(SeO_3H)_2 + 2NO.$$

Le sélénite acide d'uranyle ainsi formé se dissout ensuite dans un excès d'acide. On peut éviter cet excès d'acide nitrique ou bien l'éliminer par évaporation au bain-marie, si l'on désire séparer ce sel d'uranyle à l'état cristallisé.

Décomposition thermique. — 1° Le sélénite d'uranium (IV) est chauffé dans un tube vide d'air et scellé. Avant 200° C il n'y a pas de modification notable. Dans une expérience réalisée à 600° C, l'identification chimique et cristallographique des produits obtenus nous a permis de conclure au schéma suivant de la réaction

$$2U(SeO_3)_2 \rightarrow 2(UO_2)(SeO_3) + Se + SeO_2.$$

2° Dans une autre série d'expériences nous avons chauffé le sélénite d'uranium (IV) sous une pression maintenue à 1/1000 mm Hg. Jusqu'aux environs de 200° C on peut considérer la vitesse de réaction comme nulle. Après un chauffage de 8 h à 300° C un dégagement de sélénium et d'anhydride sélénieux laisse un résidu amorphe comme le montre le spectrogramme X. Entre 400 et 550° C, l'analyse chimique complète et l'étude aux rayons X des produits de la dissociation conduisent à la relation

$$6U(SeO_3)_2 \rightarrow 2U_3O_8 + 3Se + 9SeO_2 + O_2.$$

En conclusion, l'ensemble de cette étude met en relief le phénomène d'oxydoréduction interne qui donne lieu au passage du cation à l'état d'oxydation supérieure aux dépens de la réduction d'une fraction du groupement anionique.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) P. KHODADAD et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.

(*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de chalcones, hydroxychalcones, chromanones et chromones dérivées d'aldéhydes et de cétones hétérocycliques.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **André Corvaisier**, transmise par M. Marcel Delépine.

La substitution du noyau aromatique par un noyau hétérocyclique dans les composés du type chalcone, chromanone et chromone est facilement réalisable en partant d'aldéhydes et de cétones convenables. Toutefois le formyl-2 pyrrol donne parfois des réactions secondaires anormales.

Les composés hétérocycliques des types (I) à (IV) ont été préparés systématiquement en vue de recherches biochimiques ([1]) et physico-chimiques (étude de l'isomérie éthylénique et du comportement polarographique).

(I) (II)

(III) (IV)

(A et B = O, S ou NH).

Chalcones hétérocycliques (I). — Les différents composés (I) ont été obtenus par condensation de l'acétyl-2 thiophène ou de l'acétyl-2 pyrrol sur le formyl-2 thiophène, le formyl-2 pyrrol, les nitro-4 et nitro-5 formyl-2 thiophène ou les nitro-4 et nitro-5 formyl-2 pyrrol dont la synthèse a été indiquée récemment ([2]). La nature et la concentration optimales de l'agent de condensation doivent être choisies en fonction des composés de départ. Pour A = O, S ou NH, la soude à 10 % donne des résultats acceptables si B = S. Mais si les deux hétérocycles sont des noyaux pyrroliques (A = B = NH) le meilleur agent de condensation est la soude alcoolique à 50 %.

Le [thiényl-2′]-1 [nitro-5″ thiényl-2″]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_7NO_3S_2$), F 198°, a été préparé en milieu acétique en présence d'acide sulfurique. Malgré plusieurs essais nous n'avons pu obtenir les composés (I) sous deux formes isomères. Toutefois le [thiényl-2″]-1 [pyrryl-2′]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_3NOS$), F 148°, fond en donnant un liquide qui ne tarde pas à se solidifier. Les cristaux fondent à nouveau vers 160°. Dans la préparation du [pyrryl-2′]-1 [thiényl-2″]-3 propène-2 one-1 ($C_{11}H_9NOS$), F 152°, nous avons isolé un composé fondant à 116° dont la formule brute ($C_{11}H_{11}NO_2S$)

correspond au cétol intermédiaire. Plusieurs chalcones isolés sont fortement colorés en jaune. Leurs caractéristiques seront publiées ultérieurement.

Hydroxychalcones hétérocycliques (II). — Ces composés ont été préparés comme voie d'accès aux chromanones et chromones hétérocycliques (III) et (IV). La condensation entre l'hydroxyacétophénone et les aldéhydes hétérocycliques a été conduite soit en milieu alcalin (soude ou pipéridine), soit en milieu acide (acide acétique + H_2SO_4 ou HCl sec en solution alcoolique). Nous avons ainsi isolé : *o*-hydroxy [thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}O_2S$), F 100°; *o*-hydroxy [nitro-5′ thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_9NO_4S$), F 190°; *o*-hydroxy [nitro-4′ thiényl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_9NO_4S$), F 168°; *o*-hydroxy [pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{11}NO_2$), F 140°; *o*-hydroxy [nitro-5′ pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 218°; *o*-hydroxy [nitro-4′ pyrryl-2′]-3 acrylophénone ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 258°.

Tous ces composés sont colorés en jaune ou orangé.

Dans la condensation de l'hydroxyacétophénone avec l'aldéhyde pyrrolique, effectuée en présence de pipéridine à chaud, il se produit un composé secondaire fortement coloré en rouge et fondant à 152°. L'analyse de ce composé conduit à $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Cette formule correspond à un produit de condensation entre une molécule de cétone et deux molécules de pyrrolaldéhyde réagissant sous la forme hydroxyméthylénique. D'autre part, dans le cas de la condensation de l'*o*-hydroxyacétophénone et du nitro-5 thiophènealdéhyde-2 en présence de méthylate de sodium, on obtient un composé $C_{13}H_{11}NO_5S$, F 154°, qui est vraisemblablement le cétol intermédiaire.

Chromanones hétérocycliques (III). — Les chromanones-4 à substituant hétérocyclique sur le sommet 2 sont obtenues par cyclisation des hydroxychalcones en présence d'acétate de sodium [3]. La séparation de la chromanone et du produit de départ se fait au mieux par chromatographie sur colonne d'alumine. Dans cette série nous avons isolé quatre composés : [furyl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}O_3$), F 80° [lit. F 80° [4]]; [thiényl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}O_2S$), F 88-90°; [nitro-5′ pyrryl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 162°; [nitro-4′ pyrryl-2′]-2 chromanone-4 ($C_{13}H_{10}N_2O_4$), F 194°.

Chromones hétérocycliques (IV). — L'action d'un chlorure d'acide hétérocyclique convenable sur l'*o*-hydroxyacétophénone [5], suivie d'un réarrangement et d'une déshydratation conduit aux chromones (IV) [6] : [furyl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_8O_3$), F 138° [lit. F 135° [7]]; [thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_8O_2S$), F 102°; [nitro-5′ thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_7NO_4S$), F 222°; [nitro-4′ thiényl-2′]-2 chromone ($C_{13}H_7NO_4S$), F 226°.

Nous avons également obtenu les deux premiers composés par déshydrogénation des chromanones (III) sous l'action de PCl_5 [8] et par action de l'anhydride sélénieux sur l'hydroxychalcone correspondante [9].

Nous publierons ultérieurement les résultats obtenus dans les séries des hydroxy-3 chromones et des hydroxy-3 chromanones.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) N. P. Buu-Hoï, N. Dat Xuong et M. Sy, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1646.
(2) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2003.
(3) M. Shimokoriyama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4199.
(4) Y. Otsuka, *J. Chem. Soc. Japon*, 65, 1944, p. 539.
(5) W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1386.
(6) Wheeler, *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 24, 1948, p. 291; *Org. Synth.*, 32, 1952, p. 72.
(7) W. D. Ollis et D. Weight, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3826.
(8) A. Loweinbein, *Ber.*, 57, 1924, p. 1515.
(9) H. S. Mahal, H. S. Rai et R. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 866.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en position* 3. Note (*) de Mlle **Nicole Vinot**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les N-benzylaminoacétals de formule $R{-}C_6H_4{-}\underset{R'}{CH}{-}NH{-}\underset{R''}{CH}{-}CH(OC_2H_5)_2$ se cyclisent sous l'action du fluorure de bore en donnant des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en position 3. Par décomposition catalytique sur palladium on passe aux isoquinoléines correspondantes.

Nous avons déjà montré [1] que les N-benzylaminoacétals diéthyliques substitués en α par rapport au noyau benzènique se cyclisaient sous l'action du fluorure de bore gazeux pour donner des éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines :

$R{-}C_6H_4{-}\underset{R'}{CH}{-}NH{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{BF_3}$ (I) [éthoxy-4 (OC_2H_5) tétrahydroisoquinoléine, R sur le noyau, NH, R′ en 1]

On pouvait donc penser qu'en soumettant les N-benzylamino-1 alcoyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2.2 éthanes au même traitement, il serait possible d'obtenir des éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines substituées en position 3 :

(II) $R{-}C_6H_4{-}\underset{R'}{CH}{-}NH{-}\underset{R''}{CH}{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{BF_3}$ (III) [OC_2H_5 en 4, R″ en 3, NH, R′ en 1]

C'est ainsi que nous avons préparé ces tétrahydroisoquinoléines, avec des rendements de 30 à 70 % selon la nature des substituants, en employant un mode opératoire absolument identique à celui que nous avons décrit pour obtenir les isoquinoléines de formule (I).

Ces tétrahydroisoquinoléines sont des liquides stables dans les cas où $R = R' = H$ et $R = H$, $R' = C_6H_5$; peu stables dans les autres cas. Ce sont des composés qui forment facilement des oxalates et des dérivés N-nitrobenzoylés qui cristallisent bien dans l'alcool.

Par chauffage à ébullition de la tétraline pendant 2 h, en présence de charbon palladié, ces éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines se décomposent en perdant *une molécule d'alcool* et *une molécule d'hydrogène* et donnent

les isoquinoléines elles-mêmes qui sont isolées à l'état de picrate :

OC_2H_5 ; R ; —R″ ; NH ; R′ $\xrightarrow{Pd}$ $C_2H_5OH + H_2 +$ R ; —R″ ; N ; R′

Méthyl-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{12}H_{17}ON$ (obtenue par cyclisation du N-benzylamino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 50 %).

Liquide mobile, stable, $É_{12}$ 133-135°; n_D^{19} 1,533; d_4^{19} 1,021. *Oxalate*, F 158-160°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 127-128°.

Par décomposition catalytique on passe à la méthyl-3 isoquinoléine dont le picrate fond à 197-198° (2) (Rdt 51 %).

Éthyl-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{13}H_{19}ON$ (cyclisation du N-benzylamino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 63 %).

Liquide mobile, stable, $É_{18}$ 152-155°; n_D^{22} 1,530; d_4^{22} 1,027. *Oxalate*, F 146-148°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 150-152°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 170-172° (3) (Rdt 88 %).

Phényl-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{17}H_{19}ON$ (cyclisation du N-benzylamino-1 phényl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 68 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{25}$ 210-212°; n_D^{20} 1,589. *Isoquinoléine correspondante* F 102-104 (4) (Rdt 30 %).

Diméthyl-3.6 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{13}H_{19}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 32 %].

Liquide mobile, instable, $É_{12}$ 153-155°; n_D^{19} 1,527. *Oxalate*, F 112-113°. *Dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 170-172°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 193-195° (Rdt 32 %).

Éthyl-3 *éthoxy*-4 *méthyl*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{14}H_{21}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 34 %].

Liquide mobile, instable, $É_{12}$ 151-153°; n_D^{19} 1,540. *Oxalate*, F 90-92°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 194-196° (Rdt 55 %).

Phényl-3 *éthoxy*-4 *méthyl*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{18}H_{21}ON$ [cyclisation du N-(méthyl-4 benzyl) amino-1 phényl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 45 %].

Liquide très visqueux, assez stable, $É_{0,1}$ 150-153°; n_D^{18} 1,577. *Oxalate*, F 122-124°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 216-217° (Rdt 70 %).

Phényl-1 *méthyl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{18}H_{21}ON$ (cyclisation du N-benzhydrylamino-1 méthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 48 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{15}$ 195-200°; n_D^{21} 1,572. *Oxalate*, F 230-232°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 197-198° [5] (Rdt 70 %).

Phényl-1 *éthyl*-3 *éthoxy*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine* $C_{19}H_{23}ON$ (cyclisation du N-benzhydrylamino-1 éthyl-1 diéthoxy-2.2 éthane, Rdt 35 %).

Liquide visqueux, stable, $É_{0,1}$ 140-141°; n_D^{19} 1,571. *Oxalate*, F 232-234°. *Dérivé* N-*p*-*nitrobenzoylé*, F 176-177°. *Isoquinoléine correspondante*, picrate F 158-160° [5], (Rdt 60 %).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. Quelet et Mlle N. Vinot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 909; Mlle N. Vinot, *Ann. chim.*, 3, 1958, p. 461-495.

(2) S. Gabriel et J. Colman, *Ber.*, 33, 1900, p. 993.

(3) F. Damerow, *Ber.*, 27, 1894, p. 2237.

(4) S. Gabriel et A. Neumann, *Ber.*, 25, 1892, p. 3573.

(5) W. H. Whaley et W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 650.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des carboxy-1 et amino-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Henri Técher**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'acide qui dérive du cis-diméthylcyclohexane résulte de la condensation de l'acide tiglique et du butadiène, suivie d'hydrogénation; l'autre, correspondant au trans-diméthylcyclohexane est formé par saturation de l'acide diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylique. Ces acides, ainsi que l'acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique, permettent d'établir la structure des amines correspondantes.

La présente Note a pour objet de faire connaître les acides diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxyliques stéréoisomères (I) et (II) préparés, soit par synthèse diénique, soit par hydrogénation, et les diméthyl-1.2 cyclohexylamines (III) et (IV) dérivant de ces acides par dégradation d'Hofmann.

(I) (II) (III) (IV)

L'acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique et la trans-diméthyl-1.2 cyclopentylamine, analogues structuraux de (II) et (IV) ont été également obtenus.

1. Carboxy-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes. — 1° *Acide dérivant du cis-diméthylcy-1.2 cyclohexane.* — La condensation de l'acide méthyl-2 butène-2 oïque-1 (acide tiglique) avec le butadiène (50% excès), en solution toluénique à 220°, donne avec un faible rendement (12%) l'acide cis-diméthyl-1.2 cyclohexène-4 carboxylique (V) F 66-67°; $É_{0,3}$ 105-110°. Celui-ci est hydrogéné en présence de nickel Raney, en acide cis-diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxylique (I) F 59-60°; $É_{14}$ 139-142°; amide F 88°.

(V) (I)

L'existence d'un amide unique prouve que la condensation diénique est spécifiquement orientée comme O. Diels et K. Alder ([1]) l'avaient observé avec l'acide crotonique.

2° *Acide dérivant du trans-diméthyl-1.2 cyclohexane.* — L'addition d'iodure de méthylmagnésium à la méthyl-1 carbéthoxy-1 cyclohexa-

none-2 (VI), à — 15°, donne le diméthyl-1.2 hydroxy-2 cyclohexane-carboxylate d'éthyle qui est déshydraté par l'acide *p*-toluènesulfonique, à 170-180°, en diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylate d'éthyle (VII), É$_{18}$ 105-108; n_D^{21} 1,4617 (Rdt 80 %). L'hydrogénation de (VII), dans l'acide acétique glacial, en présence d'oxyde de platine, a pour résultat la formation du trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxylate d'éthyle (VIII); É$_{16}$ 98°; n_D^{21} 1,4490 (Rdt 90 %); celui-ci est hydrolysé, par reflux avec une solution de potasse dans le propanol, en acide trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarboxylique (II) F 14-15°; É$_{15}$ 140°; n_D^{22} 1,4690 (Rdt 85 %); amide F 82°.

(VI) → (VII) → (VIII) → (II)

L'acide diméthyl-1.2 cyclohexène-2 carboxylique F 38-39°; É$_{15}$ 140° (Rdt 82 %), provenant de la saponification de son ester (VII), conduit par hydrogénation au même amide F 82°.

2. Amino-1 diméthyl-1.2 cyclohexanes. — Le mélange des diméthyl-1.2 cyclohexylamines cis et trans avait été obtenu par K. E. Hamlin et M. Freifelder [2] ainsi que par R. Jacquier et H. Christol [3] en suivant deux voies différentes de la nôtre.

Par dégradation d'Hofmann, le cis-diméthyl-1.2 cyclohexanecarbonamide (IX) F 88° engendre la cis-diméthyl-1.2 cyclohexylamine (III) (dérivé benzoylé F 100°) et le trans-diméthyl-1.2 cyclohexanecarbonamide (X) F 82°, la trans-diméthyl-1.2 cyclohexylamine (IV) (dérivé benzoylé F 48°).

(IX) → (III) (X) → (IV)

3. Carboxy-1 et amino-1 trans-diméthyl-1.2 cyclopentane. — On obtient successivement à partir de la méthyl-1 carbéthoxy-1 cyclopentanone-2, les composés suivants : diméthyl-1.2 cyclopentène-2 carboxylate d'éthyle : É$_{20}$ 83-86°; n_D^{21} 1,4484 (Rdt 67 %); acide diméthyl-1.2 cyclopentène-2 carboxylique : É$_{15}$ 128°; n_D^{22} 1,4708; trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylate d'éthyle : É$_{16}$ 80-82°; n_D^{22} 1,4375; acide trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarboxylique : F 45-46°; É$_{15}$ 128°.

CH_3, $—CO_2C_2H_5$, O → CH_3, $—CO_2C_2H_5$, CH_3 → CH_3, $CO_2C_2H_5$, H, CH_3 → CH_3, CO_2H, CH_3, H

Le trans-diméthyl-1.2 cyclopentanecarbonamide F 98°, semble être identique à celui préparé, selon la réaction de Haller-Bauer, par G. Wash, B. Shive et H. L. Lochte (4) ainsi que par K. E. Hamlin et M. Freifelder (2); la stéréochimie n'avait pas été précisée.

Par dégradation d'Hofmann, on obtient la trans-diméthyl-1.2 cyclopentylamine $É_{760}$ 137°; dérivé benzoylé F 101°. Nous établissons donc ainsi la constitution de l'amine décrite par les auteurs américains précités (2).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) O. Diels et K. Alder, *Ann. Chem.*, 470, 1929, p. 62.

(2) K. E. Hamlin et M. Freifelder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 369.

(3) R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 600.

(4) G. Wash, B. Shive et H. L. Lochte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2975.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution de la geissospermine.* Note (*) de
MM. **Francis Puisieux**, **Robert Goutarel**, **Maurice-Marie Janot**, **Jean Le Men** et **Alain Le Hir**, transmise par M. Marcel Delépine.

La formule de constitution (I) est proposée pour la geissospermine, alcaloïde principal des écorces de « pao pereira » [*geissospermum lœve* (Vellozo) Baillon] (Apocynacées).

Nous avons récemment [1] proposé les deux formules (I) et (II) pour la geissospermine $C_{40}H_{48}O_3N_4$; toutes deux sont compatibles avec les faits suivants :

1° Obtention de geissoschizoline (III), de geissoschizine (IV) et d'apogeissoschizine (V) par hydrolyse acide de la geissospermine [2], [3], [4], [5];

2° Absence du chromophore $H_3C\,OOC—C=C—O—$ dans les spectres ultraviolet et infrarouge de la geissospermine (bande C=O à 1 736 cm^{-1});

3° Présence d'un seul hydrogène mobile.

Nous venons de réaliser le passage de la geissoschizine à l'apogeissoschizine, ce qui supprime le principal argument en faveur de la formule (II), comportant la préexistence des cinq cycles de l'apogeissoschizine dans la geissospermine.

Les nouveaux résultats décrits dans cette Note sont, par contre, en faveur de la formule (I).

— *La geissoschizine et la geissoschizoline se condensent aisément en milieu tamponné* (pH 5) *pour redonner la geissospermine.*

— Dans les mêmes conditions, la geissoschizoline se condense avec le formol pour donner la *carbogeissoschizoline* (VI) (R = H) [1].

L'hétérocycle oxygéné des formules (I) et (VI) permet d'expliquer les résultats obtenus par réduction de ces composés par $LiAlH_4$ ou $LiBH_4$.

En particulier la geissospermine conduit au geissospermol ([4]) dont la formule devient $C_{39}H_{50}O_2N_4$ [formule partielle (VII)].

La modification du spectre ultraviolet du geissospermol imputable à la moitié indolinique de la molécule, peut s'expliquer par l'ouverture du cycle oxygéné faisant partie de cette moitié.

D'autre part, ni la geissospermine, ni la geissoschizine ne sont acétylables contrairement au NH de la geissoschizoline ([2]) qui doit donc être substitué dans la geissospermine [formule (I)].

D'autres faits permettent de préciser la configuration de la moitié indolinique de la geissospermine.

Le tosylate de geissoschizoline conduit en milieu alcalin à une anhydrogeissoschizoline (VIII) F 128°; $[\alpha]_D + 48°,5$ (éthanol, $c = 1$), $C_{19}H_{24}N_2$, calculé %, C 81,38; H 8,63; N 9,99; trouvé %, C 81,4; H 8,7; N 10,2; P.M. calculé 280,4; trouvé 275-300, ne comportant ni double liaison hydrogénable, ni hydrogène mobile. L'anhydrogeissoschizoline est une base tertiaire donnant un dipicrate F 230°, $C_{19}H_{24}N_2 . 2\, C_6H_3N_3O_7$, calculé %, C 50,39; H 4,1; N 15,17; trouvé %, C 50,8; H 4,3; N 15,1; calculé % pour 1 C—CH_3, 2,03; trouvé %, 0,92.

La formation d'anhydrogeissoschizoline n'est possible que si la configuration des atomes d'hydrogène en C_2 et C_{16} est cis entre eux et trans par rapport à l'atome d'hydrogène en C_{15}. Si l'on admet que ce dernier est en position α comme dans tous les alcaloïdes indoliques naturels (6), la configuration absolue de la geissospermine correspond à celle indiquée dans la formule (I).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) F. Puisieux, A. Le Hir, R. Goutarel, M.-M. Janot et J. Le Men, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 626.

(2) H. Rapoport et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1601 et 81, 1959, p. 3166.

(3) A. Bertho, M. Koll et M. I. Ferosie, *Chem. Ber.*, 1958, p. 2581.

(4) M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir et F. Puisieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1018.

(5) F. Puisieux, R. Goutarel, M.-M. Janot et A. Le Hir, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1369.

(6) E. Wenkert et N. V. Bringi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1474.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation du céto-9 déhydroabiétate de méthyle.*

Note de M. **Raymond Dulou** et Mme **Geneviève Defaye-Duchateau**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxydation du céto-9 déhydroabiétate de méthyle ne conduit pas à la dicétone attendue. Il y a cyclisation et formation de lactone.

L'ester méthylique de l'acide abiétique (I) oxydé par l'acétate mercurique en milieu acétique fournit l'acétate de l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle. Dans des conditions assez douces (30 mn à ébullition, soude alcoolique) une seule fonction ester est saponifiée, la fonction acétate, et l'on obtient l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle (II) ([1]).

Cette fonction alcool en α du noyau aromatique est oxydée presque quantitativement par le bioxyde de manganèse en la cétone correspondante (III). La réaction d'oxydation s'effectue à froid dans le chloroforme. Le bioxyde de manganèse est obtenu à partir de permanganate de potassium et de sulfate de manganèse en milieu alcalin ([2]).

Cette cétone avait déjà été obtenue par oxydation chromique, soit du déhydroabiétate de méthyle ([3]), soit de l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle ([1]).

Les caractéristiques du céto-9 déhydroabiétate de méthyle sont les suivantes :

Spectre infrarouge, ν (cm^{-1}) 1680 (C=O cétone), 1725 (C=O ester);
Spectre ultraviolet, max 300 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}08$);
Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 185° [litt. ([3]) 184°,5-185°,5].

CO_2CH_3
(I)

OH
CO_2CH_3
(II)

Les groupes méthylènes en α d'un groupe carbonyle sont oxydés par l'anhydride sélénieux en cétone. Nous avons fait réagir l'anhydride sélénieux sur la cétone dans l'acide acétique à reflux pendant 48 h. Le sélénium se dépose, est filtré et l'acide acétique est évaporé sous vide; des cristaux apparaissent. Après lavage à l'éther et recristallisation dans l'éthanol nous obtenons un produit cristallisé blanc avec un rendement de 40 %.

F 191°;

Spectre infrarouge, ν (cm^{-1}), 1800, 1672, 1656;

Spectre ultraviolet, max 290 mμ (log ε = 4,093), 263 mμ (log ε = 4,175);

Analyse : $C_{20}H_{26}O_3$, calculé %, C 77,39; H 7,14; trouvé %, C 77,09; H 7,11.

Une augmentation de la durée de chauffage et de la quantité d'oxydant n'augmente pas le rendement.

L'étude des propriétés physiques, en particulier du spectre infrarouge ne montre pas la présence de dicétone. Le pic à 1800 cm^{-1} nous fait envisager une structure γ lactonique β-γ insaturée. La valeur élevée du coefficient d'absorption du spectre ultraviolet [environ dix fois celui de (III)] implique une conjugaison plus importante que celle de la cétone de départ (III). Ces deux observations nous conduisent à la formule (IV).

Le test Legal négatif (coloration avec le nitroprussiate de soude en solution pyridinique) confirme l'absence d'un hydrogène mobile en α du carbonyle lactonique. Il ne se produit aucune décoloration avec le brome.

Le dosage de la fonction lactone s'effectue à froid après action d'un excès de soude. Indice de saponification : théorique, 178; trouvé, 171.

CO_2CH_3 O

(III)

C O O O

(IV)

L'anhydride sélénieux attaque la position 10 plus facilement que l'anhydride chromique qui ne nous a donné jusqu'ici aucun résultat. Cette difficulté d'oxydation paraît due à l'enchaînement trans des cycles A et B ([4]).

([1]) C. Thibault, *Thèse Ingénieur Docteur*, Paris, 1954.
([2]) R. M. Evans, *Quart. Rev.*, 1959, p. 61.
([3]) P. Ritchie, T. Sanderson et L. Mc Burney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, p. 2610.
([4]) N. N. Saha, B. K. Ganguly et P. C. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 3670.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le transfert intermoléculaire du groupe acétyle de l'(acétoxy-4' benzyl)-2 thiophène sous l'action du chlorure stannique.* Note (*) de MM. **René Royer** et **Pierre Demerseman**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La transformation, sous l'action de Cl_4Sn, de l'(acétoxy-4' benzyl)-2 thiophène en (acétoxy-4' benzyl)-2 acétyl-5 thiophène constitue un nouvel exemple de transfert intermoléculaire du groupe acétyle.

Nous avons montré ([1]) que les chlorures d'acétoxy benzoyles réagissent sur les éthers phénoliques en présence de $AlCl_3$ ou sur certains composés hétérocycliques en présence de $SnCl_4$. Le taux de formation du dérivé acétoxybenzoylé est limité par un transfert intermoléculaire du groupe acétyle de ces chlorures sur l'accepteur hydrocarboné :

$$A + CH_3CO—O—Ar—COCl \overset{XM}{\rightarrow} A—COCH_3 + A—CO—Ar—O—COCH_3.$$

Cette indication vient à l'appui du mécanisme intermoléculaire qui a été proposé pour interpréter la transposition de Fries en position para ([2]). Le présent travail apporte une nouvelle information dans le même sens.

En milieu benzénique, $SnCl_4$ déplace le groupe acétyle de l'(*acétoxy-4' benzyl*)-2 *thiophène* III. Pour un temps de contact limité, à 60°, la réaction reste incomplète. La fraction du composé III qui ne sert pas de donneur joue alors le rôle d'accepteur des restes acyles, comme le prouve la formation d'(*acétoxy-4' benzyl*)-2 *acétyl*-5 *thiophène* IV. Si l'on prolonge la réaction à température plus élevée, la transformation de III en IV semble tendre vers une limite; le dérivé IV est alors dégradé en (*hydroxy-4' benzyl*)-2 *acétyl*-5 *thiophène* V qui est plus ou moins résinifié dans les conditions de l'expérience :

t (°C).	Temps de contact (h).	III récupéré.	IV.	V.
60	1	85 %	7,5 %	0
60	2	36	17	0
70	2	10	17	0
70	3	6	8,5	10 %
70	5	0	0	10

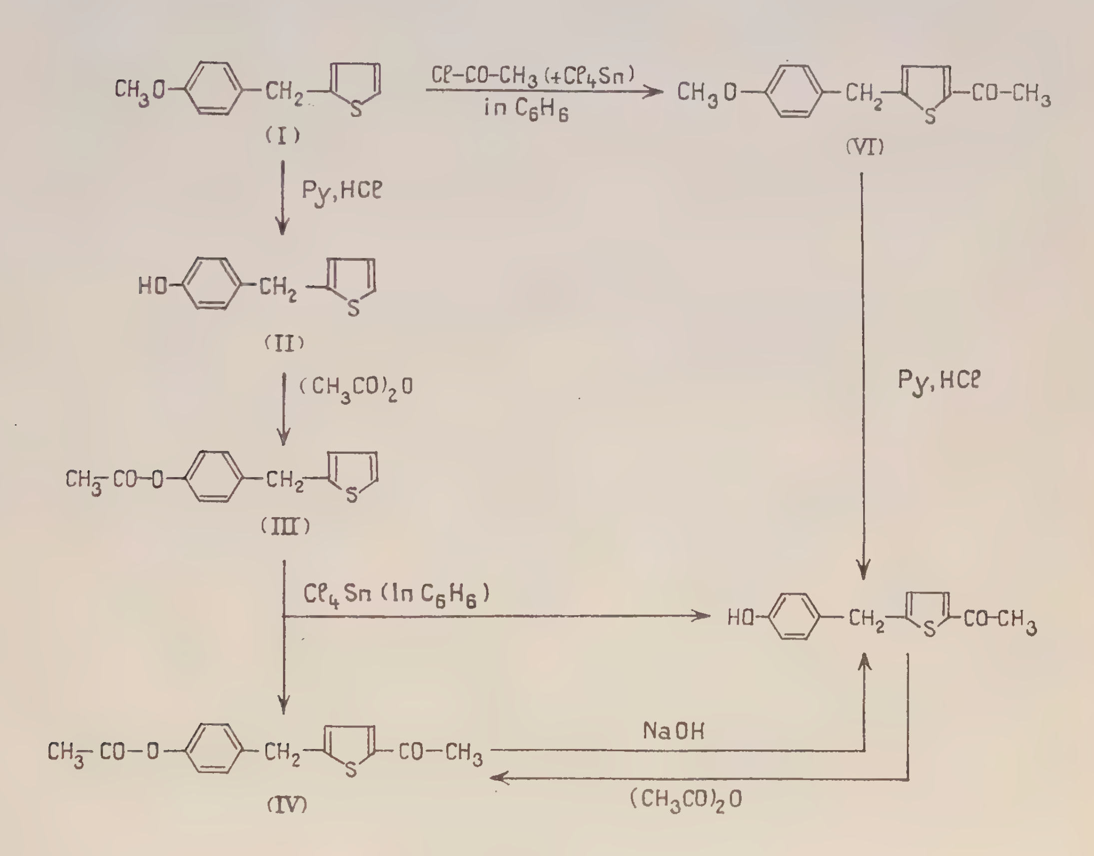
La filiation des cétones IV et V est prouvée par saponification sodique de IV et par estérification de V avec l'anhydride acétique. La structure de V est démontrée par synthèse univoque à partir de l'anisoyl-2 thiophène ([1]), ([3]), qui est réductible selon Wolff et Kishner en (*méthoxy-4' benzyl*)-2 *thiophène* I, comme il avait été montré par l'un d'entre nous ([4]). L'acétylation de I fournit le (*méthoxy-4' benzyl*)-2 *acétyl*-5 *thiophène* VI, déméthylable en V par le chlorhydrate de pyridine. L'acétate III a été

obtenu par acétylation de l'(*hydroxy-4' benzyl*)-2 *thiophène* II, lui-même formé par déméthylation de I.

Partie expérimentale. — (I) : $C_{12}H_{12}OS$: liquide ambré, $É_{12}$ 170-172°, $n_{19,5}$ 1,5915.

(II) : $C_{11}H_{10}OS$: $É_{15}$ 190°; fines aiguilles incolores (du mélange éther de pétrole + benzène), F 59°,5. Calculé %, C 69,47; H 5,26; S 16,84; trouvé %, C 69,63; H 5,29; S 16,45.

(III) : $C_{13}H_{12}O_2S$: liquide incolore, $É_{15}$ 192-193°, n_{20} 1,5740. Calculé %, C 67,24; H 5,17; S 13,79; trouvé %, C 67,68; H 5,14; S 12,90.



(IV) : $C_{15}H_{14}O_3S$: $É_{15}$ 256°; aiguilles incolores (du mélange benzène + éther de pétrole), F 82°,5. Calculé %, C 65,69; H 5,10; S 11,67; trouvé %, C 65,47; H 5,46; S 11,58. IV ne donne pas de coloration avec H_2SO_4.

(V) : $C_{13}H_{12}O_2S$: $É_{18}$ 267°; paillettes incolores (de l'éthanol dilué ou du mélange benzène + éther de pétrole), F 108°. Calculé %, C 67,24; H 5,17; S 13,79; trouvé %, C 66,56; H 5,11; S 14,21. V développe avec H_2SO_4 une halochromie rouge brique.

(VI) : $C_{14}H_{14}O_2S$: $É_{15}$ 240°; paillettes incolores (du méthanol), F 56°. Calculé %, C 68,29; H 5,69; S 13,00; trouvé %, C 68,11; H 5,55; S 12,20.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1682.

(2) C. R. Hauser et E. H. Man, *J. org. Chem.*, 17, 1952, p. 390.

(3) N. P. Buu-Hoï, N. Hoan et N. D. Xuong, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1083.

(4) N. P. Buu-Hoï, B. Ekert et P. Demerseman, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 726.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une voie d'accès aux stéroïdes cortisoniques par synthèse totale.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Jean Mathieu, Edmond Toromanoff, Daniel Bertin, Robert Bucourt** et **Jean Tessier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Lors d'une synthèse totale et stéréospécifique de la 19-nor-testostérone, récemment formulée à partir de la 6-méthoxy α-tétralone [1], nous avons obtenu la dione tricyclique optiquement active I, d'emblée sous la forme *anti-trans* qui s'identifie avec la configuration stéroïde naturelle. Cette substance représente, de fait, l'intermédiaire clé de plusieurs cheminements synthétiques nouveaux vers les hormones sexuelles [1].

Sur ce même principe, nous décrivons ici une voie d'accès aux stéroïdes cortisoniques par la jonction, cette fois, de trois groupes indépendants de transformations.

6-METHOXY α-TETRALONE → (10 stades) I → II → III → IV → V → (3 stades) VI → VII ADRENOSTERONE → (4 stades) VIII → IX CORTISONE (ACETATE)

1. La méthylation angulaire 19 β est tout d'abord réalisée par l'iodure de méthyle en présence de *ter*-amylate sodique, après désactivation du carbonyle extracyclique par monocétalisation II.

Au cours même de la réaction, la double liaison bitertiaire est repoussée

en position 9-11 du futur noyau stéroïde III. Le spectre ultraviolet confirme, à ce stade, la déconjugaison du carbonyle cyclique. Le céto-cétal III est alors hydrolysé par les acides et la dione IV cyclisée en milieu alcalin.

On isole en fin de traitement le 17 β-hydroxy 3-oxo androsta 4.9(11)-diène V, F 155°, $[\alpha]_D + 88°$ ($c = 1,5$ %, chloroforme), entièrement identique par ses critères physicochimiques et spectrographiques au produit connu de déshydratation en 9-11 du dérivé 11 β-hydroxylé correspondant ([2]), et qui assure, de ce fait, la liaison recherchée avec le groupe des stéroïdes naturels.

2. Ce résultat acquis, on peut alors, ainsi que nous l'avons fait, déduire de réactions déjà classiques le passage de la structure V à celle de l'adrénostérone, puis à celle de la cortisone, et réaliser en définitive, par le jeu de deux relais, une synthèse effective des cortisoniques :

a. Ainsi, après oxydation en 17 du 17 β-hydroxy 3-oxo androsta 4.9(11)-diène V, la trione éthylénique formée VII, F 221°, $[\alpha]_D + 302°$ ($c = 1$ %, chloroforme), et identifiée avec l'adrénostérone, dérive d'une conversion de la double liaison 9-11 en carbonyle par passage à une bromhydrine déjà connue ([3]), puis à une α-bromo cétone jusqu'ici non décrite VI, F 185°, $[\alpha]_D + 308°$ ($c = 1$ %, chloroforme).

b. Par analogie avec les travaux de Ruzicka ([4]), l'adjonction à l'adrénostérone des deux carbones de la chaîne latérale est obtenue par éthynylation ([5]), puis réduction ménagée en un vinyl-carbinol ([6]) dont la bromuration s'accompagne de transposition allylique (*voir* schéma).

17 =O → C≡CH, OH → CH=CH$_2$, OH → =CH—CH$_2$Br

Après acétolyse de l'halogène VIII, la mise en place des dernières fonctions manquantes, qui s'achève sur l'hydroxylation oxydante de la double liaison 17-20 par le diacétate d'iodosobenzène ([7]), fournit l'acétate de cortisone IX.

Les protocoles expérimentaux de cette préparation feront l'objet d'un Mémoire séparé.

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

([2]) F. W. Heyl et M. E. Herr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 488.

([3]) R. H. Lenhard et S. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6665.

([4]) L. Ruzicka et P. Muller, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 416.

([5]) L. Velluz, G. Müller, R. Jéquier et C. Plotka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2026.

([6]) C. W. Marshall, J. W. Ralls, F. J. Saunders et B. Riegel, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 339.

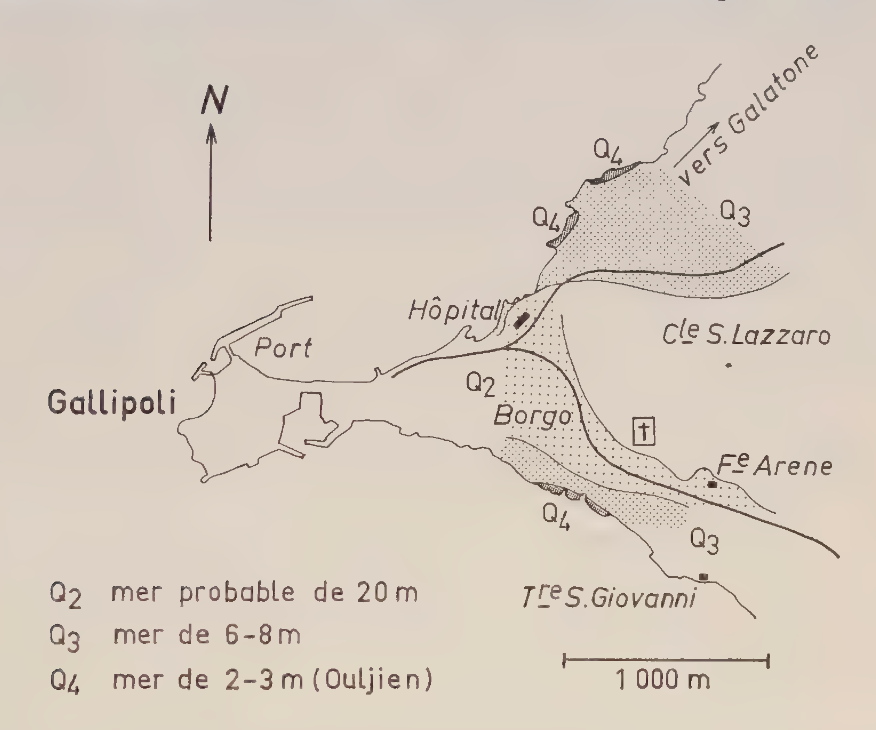
([7]) J. A. Hogg, P. F. Beal, A. H. Nathan, F. H. Lincoln, W. P. Schneider, B. J. Magerlein, A. R. Hanze et R. W. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4436.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le Quaternaire marin de Gallipoli (Italie méridionale).* Note (*) de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Stratigraphie semblable à celle de Tarente. Le Tyrrhénien comprend ici certainement deux pulsations transgressives, et probablement une troisième.

Comme mes confères italiens (1) je pense que les argiles bleues, les argiles sableuses jaunes et les grès-calcaires, qui affleurent en falaise sous l'hôpital de Gallipoli, appartiennent à un seul cycle sédimentaire du Quaternaire ancien. Je ne vois aucun argument décisif pour choisir entre



le Calabrien et le Sicilien; seules les analogies de sédimentation avec le Sicilien de Palerme m'inciteraient à ranger les formations de l'hôpital dans le Sicilien, ainsi d'ailleurs que les argiles et la « panchina » de Tarente (2).

On a parlé, à propos des grès-calcaires de Gallipoli, de stratification entrecroisée. Plus exactement ils présentent une inclinaison de stratification régulière vers l'Ouest, de 20 à 30°; je l'ai suivie de la gare à la colline San Lazzaro, cote 50, donc sur une distance de 1,5 km; leur puissance verticale atteint une vingtaine de mètres. Ce n'est qu'à la base, au contact des argiles sableuses, que le litage s'incurve et devient horizontal. La sédimentation du grès-calcaire s'est donc faite par progression d'Est en Ouest d'un important talus sous-marin ou deltaïque.

Dans le Quaternaire ancien sont encastrées des couches à Strombes, autrefois confondues avec lui. Je distingue dans ce « Tyrrhénien » deux épisodes certains (*fig.*). Commençons par le plus ancien des deux (Q 3). A la sortie de la ville, la route de Galatone suit une plaine côtière limitée au Sud et à l'Est par un ressaut topographique creusé dans le Quaternaire ancien. La tranchée de la voie ferrée, à 200 m Nord-Est de l'hôpital, coupe ce ressaut et montre qu'il s'agit d'une falaise morte, avec un placage de dunes consolidées encroûtées. La falaise marine actuelle en fournit une autre coupe, à 100 m Nord de l'hôpital; elle est d'interprétation plus délicate; néanmoins on reconnaît que le grès-calcaire du Quaternaire ancien est fracturé en blocs affaissés, et qu'il existe à l'altitude 5-8 m un conglomérat et une dalle de grès-calcaire à Pectoncles et rares Strombes; ces formations passent latéralement à des calcaires semi-récifaux. On a donc là une falaise morte et une plage consolidée à l'altitude 8 m.

Cet ancien rivage se retrouve au Sud-Est de la ville : c'est lui qui est responsable de la plate-forme où passe l'avenue de Torre San Giovanni, surface d'abrasion dans les grès-calcaires du Quaternaire ancien. Les dépôts tyrrhéniens sur cette plate-forme sont réduits à une pellicule très mince et sporadique, avec Strombes.

Passons à l'épisode récent du Tyrréhien (Q 4). L'entablement de la plate-forme d'abrasion que nous venons de signaler n'est épais que de 1 à 2 m, et repose sur les argiles du Quaternaire ancien. Au bord de la mer, on voit, en plusieurs endroits, cet entablement débité en blocs, affaissés sur les argiles, puis cimentés par un limon rose durci, à coquilles marines et escargots; on reconnaît une basse falaise morte, d'un niveau à peine supérieur à l'actuel.

Une disposition comparable existe à 600 m Nord-Est de l'hôpital, à ceci près que la falaise morte est établie dans les grès-calcaires du Tyrrhénien de 8 m, qui ravinent les argiles du Quaternaire ancien.

Le meilleur témoin de ce Tyrrhénien récent que je connaisse est situé à 300 m Nord-Nord-Est de l'hôpital. Là, une belle plage consolidée à Strombes et Pectoncles, d'une altitude maximale de 3-4 m, repose sur le Tyrrhénien de 8 m, et supporte une croûte calcaire relativement forte, quelques décimètres de sable éolien rose, enfin une fine pellicule de croûte. Ce sont des caractères de l'Ouljien du Maroc, que j'ai également reconnu à Tarente et en Sicile.

Il y a aussi, à Gallipoli, des indices d'un rivage de 20-25 m. G. Mirigliano a signalé une bande de trous de Lithodomes, à cette hauteur, dans la falaise de la ferme Arene; ce ressaut topographique a toutes les apparences d'une falaise morte marine; il se poursuit au Nord-Ouest par la côte du cimetière, qui limite la plate-forme du quartier Borgo. Celle-ci est une remarquable surface d'abrasion taillée dans le Quaternaire ancien gréso-calcaire, à une altitude moyenne de 15 m, avec le bord oriental à 20 m. Je n'y ai trouvé aucun dépôt conservé, mais je ne vois pas d'autre

explication possible que l'abrasion marine; d'ailleurs nous avons vu que la plate-forme de 8 m de Torre San Giovanni, quoique plus récente, n'a qu'un placage très sporadique de dépôts.

Si nous comparons le Quaternaire marin de Gallipoli à celui de Tarente, tel que je l'ai présenté (²) nous trouvons une analogie étroite : dans les deux cas, un Quaternaire ancien commençant par des argiles et se terminant par des grès-calcaires. A Tarente, trois rivages encastrés, à 20, 6-7 et 2-3 m; le premier et le troisième appartiennent certainement aux couches à Strombes ou Tyrrhénien. A Gallipoli, deux rivages certains à Strombes, ceux de 8 m et de 3-4 m, et un rivage vraisemblable, sans faune connue, à 20 m environ.

Je n'ai pas vu d'indices du Flandrien à Gallipoli, mais cela ne pose pas de problème.

(*) Séance du 25 janvier 1960.

(¹) A. C. BLANC, *IVe Congrès I. N. Q. U. A.*, Excursion Abruzzes, Pouilles, Salerno, 1953, p. 27; G. MIRIGLIANO, *Actes IVe Congrès I. N. Q. U. A.*, 1953, p. 624.

(²) M. GIGOUT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1094.

(*Faculté des Sciences, Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Mesure de l'âge absolu du granite du Huelgoat (Finistère).* Note (*) de Mme **Sarah Deutsch** et M. **Louis Chauris**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le rattachement du granite du Huelgoat au cycle hercynien est établi par la méthode stratigraphique classique [1]. Nous présentons ici les déterminations d'âge absolu de ce granite par les méthodes argon/potassium et strontium/rubidium sur les biotites.

1. *Cadre géologique.* — Le massif du Huelgoat affecte la forme d'une ellipse de 16 km de grand axe. A l'Ouest, il est limité par les grès et quartzites du Mont-Saint-Michel de Braspart, dessinant une terminaison périclinale; à l'Est il métamorphise les schistes coblenciens [2]. Le granite n'est pas en contact avec le Dinantien qui affleure à 600 m environ de sa limite Sud-Est. Sa postériorité par rapport au Dinantien ne peut donc pas être établie avec certitude par la méthode stratigraphique; elle est cependant probable, car le granite du Huelgoat peut être rapproché avec vraisemblance du granite de Quintin qui affleure plus à l'Est et métamorphise le Dinantien, la boutonnière de Quinplétu formant relais entre les deux massifs [3].

Le granite est exploité dans de nombreuses carrières ouvertes dans la partie Sud-Est du massif. Deux faciès principaux peuvent être observés : un granite gris clair, à pinite, avec feldspaths porphyroïdes abondants; un granite gris-bleu, moins riche en feldspaths porphyroïdes. Des faciès intermédiaires existent entre ces deux types. Tous ces granites sont à mica noir riche en inclusions avec halo pléochroïque.

Les deux faciès principaux du granite ont été utilisés pour les mesures d'âge. Les échantillons du granite gris clair ont été prélevés dans une grande carrière ouverte près de la cote 179, à 1,5 km à l'Ouest-Nord-Ouest du Huelgoat; les échantillons de granite gris-bleu ont été prélevés dans une petite carrière ouverte sur le bord de la route Huelgoat-La Feuillée, à 4,7 km à l'Ouest-Nord-Ouest du Huelgoat.

2. *Résultats analytiques.* — Après broyage des roches, les biotites ont été isolées des autres minéraux par liqueurs denses et séparation magnétique. Les feldspaths en ont été séparés avec soin, car leur teneur en strontium commun risque d'interférer avec les mesures.

Les déterminations des concentrations en strontium, rubidium, argon et potassium des biotites ont été faites par l'un de nous (S. D.) au Laboratoire de Géophysique du « Carnegie Institution of Washington », en appliquant les méthodes de dilution isotopique mises au point par Aldrich et ses collaborateurs [4].

Les mesures portent sur des quantités de l'ordre de quelques microgrammes pour le rubidium et le strontium, et quelques dizaines de micro-

grammes pour le potassium, la prise de biotite étant d'un demi-gramme environ. Pour l'argon, la prise est de plusieurs grammes qui fournissent moins d'un microgramme de ce gaz.

Le dosage du potassium et du rubidium par cette méthode ne nécessite pas de purification chimique : les perchlorates de ces éléments, obtenus à partir d'une partie aliquote de la solution complète de biotite, sont déposés sur un même filament et les mesures au spectromètre de masse sont effectuées successivement.

Le strontium est séparé du rubidium par la technique des échangeurs d'ions et analysé séparément.

Le tableau donne les résultats analytiques et les âges A/K et Sr/Rb calculés en utilisant les constantes admises au Laboratoire de Géophysique de Washington ([4]).

Résultats analytiques et âges des biotites de deux faciès du granite du Huelgoat.

Localité.	A^{40} r (10^{-6}).	K^{40} (10^{-6}).	A^{40} r / A^{40} total.	A/K âge M. A.	Rb^{87} (10^{-6}).	Sr^{87} r (10^{-6}).	Sr^{87} r / Sr^{87} total.	Sr/Rb âge M. A.
Huelgoat....	0,173	9,53	0,44	290	312	1,35	0,975	310
La Feuillée...	0,167	9,58	0,24	280	220	0,97	0,73	317

Les rapports $A^{40\,r}/A^{40}$ total et $Sr^{87\,r}/Sr^{87}$ total montrent la contamination de l'argon radiogénique par l'argon atmosphérique lors de l'extraction du gaz et celle du strontium radiogénique par le strontium commun dans les concentrés de biotites.

3. *Ages absolus* A/K *et* Sr/Rb. — Les âges A/K et Sr/Rb des biotites sont respectivement de 285 et 315 millions d'années, l'erreur expérimentale étant d'environ 5 %. Ces valeurs sont les mêmes pour les biotites de deux faciès. La concordance de ces deux âges obtenus indépendamment est satisfaisante. En effet, la légère discordance trouvée et son sens correspondent à celle rencontrée dans d'autres granites ([4]) et s'expliquent par une légère perte d'argon par les biotites.

Il serait souhaitable d'avoir les âges Pb/U et Pb/Pb sur les zircons pour une interprétation complète des résultats ([5]). Néanmoins, la bonne concordance des âges A/K et Sr/Rb et l'absence de modifications de caractère métamorphique dans le granite du Huelgoat postérieurement à sa mise en place permettent d'interpréter ces âges comme la date de l'intrusion de ce granite.

Conclusion. — Le granite du Huelgoat est âgé de 300 millions d'années environ et peut être considéré comme Carbonifère moyen, si l'on tient compte de la chronologie longue, déterminée récemment, à partir d'échantillons d'âge stratigraphique bien connu ([6]), ([7]).

Le granite de Quintin est stratigraphiquement postérieur au Dinantien; selon toute vraisemblance, il est également Carbonifère moyen.

Les âges obtenus par les méthodes physiques (pour le granite du Huelgoat) et les méthodes stratigraphiques (pour le granite de Quintin)

présentent une coïncidence satisfaisante. Ce résultat appuie l'hypothèse, formulée plus haut, de la contemporanéité de ces deux massifs (8).

Et comme ces granites intrusifs recoupent les plis qui ont déformé le massif armoricain lors de la phase orogénique sudète, responsable de la surrection de l'Europe Moyenne, ainsi se trouve précisé en même temps l'âge absolu minimal de cet événement.

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) Ch. Barrois, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 14, 1886, p. 865.

(2) P. Pruvost et Ch. Delattre, 2e édit. de la Feuille de Morlaix au 1/80 000e (sous presse).

(3) Ch. Barrois, 1re édit. de la Feuille de Morlaix au 1/80 000e.

(4) L. T. Aldrich, G. W. Wetherill, G. L. Davis et G. R. Tilton, *Am. Geophys. Union*, 39, 1958, p. 1124.

(5) G. R. Tilton, G. W. Wetherill, G. L. Davis et C. A. Hopson, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 69, 1958, p. 1469.

(6) G. L. Davis, G. R. Tilton, L. T. Aldrich, G. W. Wetherill et H. Faul, *Study of a point in the fossil time-scale, Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, Carnegie Inst. of Washington, 1956-1957.

(7) K. I. Mayne, R. St. Lambert et D. York, *Nature*, 183, 1959, p. 212.

(8) Les analyses ont été faites avec l'aide de L. T. Aldrich, G. L. Davis et G. Tilton.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de l'Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de Sinémurien dans le massif de Suzette (Vaucluse).* Note (*) de MM. **Robert Brasseur** et **Philippe Riche**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis la thèse de Leenhardt ([1]) en 1883, le massif de Suzette, à l'Ouest du Ventoux, a fait l'objet de nombreuses études, en particulier de P. Termier, J. Goguel et A.-F. de Lapparent ([2]); leurs travaux ont été surtout consacrés au problème posé par la présence de Trias diapyrique : mécanisme et âge de la mise en place.

Dès 1930, M. Gignoux ([3]) admettait l'existence probable de lambeaux de Lias dans cette région, sans qu'il lui fût possible de préciser ce point, aucune publication n'ayant été faite à ce sujet.

Le long de la route allant de Lafare à Suzette, le contact anormal Trias-Oxfordien est particulièrement bien visible et se traduit le plus souvent par un recouvrement des marnes noires oxfordiennes par la masse triasique. Néanmoins, en de rares endroits, on peut voir le contact subvertical, en particulier à mi-chemin entre les deux villages cités ci-dessus, où l'un d'entre nous a mis en évidence dans la zone de contact, un lambeau de calcaire de teinte beige à rose foncé qui ne correspond à aucun des faciès connus jusqu'à présent dans la série post-triasique affleurant dans le massif de Suzette (série allant de l'Oxfordien au Cénomanien inclus). Cet affleurement est visible sur une distance de 100 m environ et se présente sous la forme d'une succession de blocs isolés, broyés, et plus ou moins emballés dans le Trias.

L'examen macroscopique indique un calcaire à pâte fine, à nombreux débris d'encrines, très dur, largement cristallisé et à patine ocre-beige; à la cassure s'observent fréquemment des sections déformées d'ammonites entièrement recristallisées, des articles de pentacrines, et des débris laminés de bélemnites indéterminables.

La roche a souvent un aspect caverneux : nombreuses cavités irrégulières de quelques centimètres remplies d'oxyde de fer pulvérulent; ces vides renferment parfois des débris assez mal conservés et plus ou moins complets d'ammonites pyriteuses.

Le microfaciès est celui d'un calcaire microgrenu légèrement argileux, à débris cristallisés : échinodermes, brachiopodes, fins débris de tests, et sections de *Problematica* (*Involutina*) *liassica*, Jones (espèce du Lias inférieur : Sinémurien probable) ([4]).

La détermination des ammonites recueillies a été confiée à M. l'Abbé R. Mouterde; il s'agit de : *Arnioceras* gr. *semicostatum* et *Coroniceras* sp.

Cette faune permet de dater du Sinémurien (zone à *A. semicostatum*) ce lambeau calcaire.

L'allure fractionnée de l'affleurement, ainsi que les déformations observables dans les sections recristallisées d'ammonites, indique que ce lambeau de Lias a été fortement tectonisé; sa position au contact des Terres Noires et du Trias montre qu'il a été entraîné par le Trias diapyrique, lors de sa mise en place. Cette action tectonique intense a pu profondément modifier, par recristallisation, les caractères originels du faciès de la roche.

Dans la bordure occidentale des chaînes subalpines (Baronnies et Ventoux), cet affleurement très réduit constitue le seul témoin liasique connu en surface. L'abondance des ammonites et des articles de pentacrines, le pourcentage encore sensible d'éléments argileux, malgré la recristallisation d'origine tectonique, indiquent une parenté très nette avec le Lias inférieur de faciès mixte, tel qu'il a été défini dans la région de Digne (5).

(*) Séance du 1er février 1960.

(1) LEENHARDT, *Étude géologique de la région du Mont-Ventoux*, 1883, *Thèse Sc.*, Montpellier.

(2) P. TERMIER, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 191 et 409; 173, 1921, p. 1033 et 1308; et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1922, p. 166; 1923, p. 85-89, 153-171 et 520-545; 1927, p. 57-76; J. GOGUEL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 355-362, et *Bull. Serv. carte géol. Fr.*, n° 223, 1947; A.-F. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1940, p. 3-15.

(3) M. GIGNOUX, *Livre jubilaire du centenaire de la Société géologique de France*, 1930, p. 350.

(4) Étude effectuée par le laboratoire de la Société nationale des pétroles d'Aquitaine, groupe Drôme.

(5) E. HAUG, *Bull. carte géol. Fr.*, 3, n° 21, 1891.

(*Institut français du Pétrole.*)

GÉOLOGIE. — *Une phase tectonique intra-famennienne dans le Tafilalt et le Maïder (Maroc présaharien).* Note (*) de M. **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette phase, de la fin de la zone II du Dévonien supérieur, est mise en évidence par une discordance générale dans le Tafilalt et le Maïder. Elle a conduit à une émersion étendue et a été suivie par une transgression qui a débuté à la zone III et atteint son maximum à la zone V.

Les grandes lignes de la stratigraphie et de la répartition des faciès du Dévonien supérieur du Tafilalt et du Maïder ont été données par L. Clariond, à la suite de ses travaux sur le Primaire et de ses levés cartographiques au Sud de l'Anti-Atlas oriental ([1]). L'étude de la distribution verticale des goniatites et des clyménies lui a permis de retrouver les zones classiques d'Allemagne et d'établir des corrélations entre les différents faciès : calcaires dans le Tafilalt, essentiellement schisteux dans le Maïder.

1. *Dans le Tafilalt*, le Dévonien supérieur, qui n'a que 25 à 30 m de puissance, comprend un *terme inférieur marneux et calcaire*, le plus souvent pyriteux, gris ou bleu-noir, appartenant à la zone I (Frasnien) et à la zone II, et un *terme supérieur calcaire*, rouge ou brun-rouge, appartenant aux zones III, IV et V. A l'Est et au centre du Tafilalt, la série paraît continue, mais dans certaines rides des bordures ouest et sud de la plaine, le terme supérieur repose en discordance angulaire sur le terme inférieur ou sur le Dévonien moyen.

Dans la crête nord-sud qui relie le jbel Amelane au Rich Taguerroumt (coord. : $x = 598$; $y = 74,7$), on voit, en allant du Nord au Sud, le terme supérieur se réduire peu à peu à un seul banc massif de calcaires rouges à *Sphenoclymenia* (zone V), qui repose en discordance de quelques degrés sur un banc calcaire à *Manticoceras* du Frasnien supérieur, puis sur des calcaires à *Pharciceras* du Frasnien inférieur. Près du contact, le banc à *Manticoceras* apparaît comme ayant été pénétré, fragmenté et finalement complètement érodé par les calcaires rouges. Le même phénomène se retrouve dans une ride de la bordure sud du Tafilalt près de la mine de Bou Maïz ($x = 611$; $y = 62$).

Enfin, dans une crête est-ouest située à 3 km au Sud-Est de la précédente ($x = 612$; $y = 60,5$), la série famennienne repose en discordance de plus de 30° sur le calcaire massif à polypiers et à *Manticoceras* du Frasnien ou sur les calcaires à *Agoniatites obliquus* du Givétien. Au-dessous de la surface de ravinement, marquée par un lit argilo-calcaire rouge très irrégulier à os de poissons, les couches sont même affectées par un pli anticlinal qui a été arasé par la transgression et l'on peut voir dans la masse du calcaire frasnien de minces fissures et des cavités anciennes comblées

par les couches rouges. La série transgressive est constituée ici par des encrinites gris-rose (2 à 3 m), des calcaires à *Platyclymenia* (zone IV) et à *Oxyclymenia* (zone V), puis par des schistes et des grès qui forment le passage au Tournaisien.

Les mouvements mis ainsi en évidence se sont manifestés dans la plus grande partie de la région ouest du Tafilalt où une lacune fréquente sépare les deux termes du Dévonien supérieur au niveau des couches à *Cheiloceras*. Assez intenses pour former des plis locaux, ils ont abouti à une émersion à peu près générale de cette région et des reliefs émergés ont subsisté durant toute la transgression qui a débuté dès la zone III et s'est étendue au cours des zones IV et V. La série transgressive, normalement constituée de bancs calcaires à goniatites et à clyménies, présente en effet, en approchant de la bordure ouest, des intercalations argileuses rouges de plus en plus nombreuses, et des réductions d'épaisseur parfois considérables. Des fissures et des cavités de dissolution, ou des surfaces corrodées colmatées par les argiles rouges, indiquent, de plus, de courtes émersions entre les poussées transgressives. Tous ces phénomènes atteignent leur maximum près des rides plissées avant la transgression.

2. Au-delà de l'axe anticlinal qui borde le Tafilalt à l'Ouest, au *bord sud de l'Ougnat*, près du jbel Rheris ($x = 561{,}2$; $y = 78{,}5$), J. Destombes vient de découvrir, en discordance sur des calcaires lités redressés dont le faciès est le même que celui du Frasnien et du Famennien inférieur de la région, un conglomérat à ciment calcaire, à petits galets bien roulés et à os de poissons, suivi de calcaires (1 m), puis d'un lit de grès calcaire très fin dont la faune, encore à l'étude : *Cymaclymenia* sp., *Prionoceras divisum* (Münster), *Camarotoechia* gr. *letiensis* (Goss.), indique probablement la zone V, après laquelle le faciès calcaire est d'ailleurs inconnu dans le Sud marocain. Plus haut, on trouve une série schisto-gréseuse à brachiopodes struniens et tournaisiens. D'autres recherches devront confirmer l'âge des couches antérieures à la transgression, mais la discordance semble bien contemporaine de celle du Tafilalt.

3. *Sur la bordure ouest du Maïder*, 50 km plus au Sud, les grès de l'Arho-n-Kou ($x = 557$; $y = 421$) succèdent à une série argilo-schisteuse d'une centaine de mètres, qui a fourni vers sa base, dans des nodules rouges : *Sporadoceras biferum* (Phill), *S. inflexum* Wed., *S. münsteri* (v. Buch), *Prionoceras frechi* (Wed.), *P.* cf. *sulcatum* (Münst.), *Platyclymenia* sp. et, plus haut, *S. orbiculare* (Münst.), *Prionoceras* sp., *Oxyclymenia* sp., *Cymaclymenia* sp. (zone IV et zone V). Cette série, transgressive, repose ici sur la zone II à *Cheiloceras* et plus à l'Ouest, avec la même faune, sur le Frasnien, le Givétien, le Couvinien et enfin sur les calcaires du Dévonien inférieur. Cette transgression a débuté vers la base de la zone IV après des mouvements postérieurs à la zone à *Cheiloceras*. L'ampleur du phénomène apparaît si l'on considère que dans la partie nord de la cuvette du Maïder les couches à *Cheiloceras* sont séparées de celles à *Platyclymenia* par plus

de 1 000 m de sédiments schisto-gréseux, alors qu'à l'Arho-n-Kou elles sont en contact direct.

4. Enfin, à 25 km plus à l'Ouest, près d'*El-Fecht* ($x = 523,5$; $y = 415,5$), les calcaires du Famennien supérieur réduits à un banc à *Gonioclymenia* et suivis par des schistes et des grès semblables à ceux de l'Arho-n-Kou reposent directement sur des schistes à graptolites du Gothlandien. La présence du Famennien supérieur et du Tournaisien en plein pays silurien montre l'importance de la transgression et des reliefs préexistants.

En conclusion, les mouvements découverts dans le Tafilalt se sont fait sentir dans tout le Sud de l'Anti-Atlas oriental. Outre des plissements locaux (bordures ouest et sud du Tafilalt et voisinage du jbel Rheris), ils ont entraîné le rejeu de quelques grandes failles dont certaines ne se sont plus manifestées depuis. Celle qui longe l'Arho-n-Kou, par exemple, décale les formations dévoniennes antérieures aux mouvements de plus de 200 m, mais n'est marquée dans la série transgressive que par une légère flexure. Il s'agit donc d'une phase tectonique qui a modifié d'une manière importante la répartition des reliefs dans cette région après le dépôt des couches à *Cheiloceras*. Par contre, le Famennien terminal et le Tournaisien succèdent en général à la zone V sans discordance, ni lacune, sauf dans le Nord-Est du Tafilalt, en direction d'Erfoud et plus loin, vers Colomb-Béchar, où le Tournaisien est inconnu.

Dans les régions voisines du Sahara occidental, on peut voir une répercussion de cette phase tectonique dans l'apparition, à la zone III, des calcaires griottes rouges de la Saoura, au Sud-Est du Tafilalt ([2]), et des calcaires lumachelliques à *Spirifer verneuili* et *Sporadoceras* des vallées du Drâa et du Zemoul, au Sud-Ouest ([3]).

On pourrait comparer la phase du Tafilalt à celles du Dévonien supérieur de la vallée de Pallaresa (Pyrénées espagnoles) entre la zone I et la zone II, d'une part, et dans le Famennien, d'autre part ([4]), ou avec celle de la région d'Angers où des schistes à nodules de la zone V reposent en discordance sur des schistes attribués à la zone II ([5]).

(*) Séance du 1er février 1960.

([1]) *Publ. Assoc. ét. géol. Médit. occid.*, Barcelone, 5, 1re part., 1935, nº 12, p. 3-10.

([2]) G. Petter, *Serv. Carte géol. Algérie*, nouv. série, Paléont., M. nº 2, 1959.

([3]) H. Hollard et P. Jacquemont, *Notes Serv. géol. Maroc*, 15, 1956.

([4]) W. Ziegler, *Neues Jahrb. geol. und Paleont.*, Mh., nº 7, Stuttgart, 1959.

([5]) J. Péneau, *B. Soc. sci. natur. Ouest*, Angers, 4e série, 8, 1928.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des latérites.* Note (*) de M. **Reynold Barbier**, transmise par M. Léon Moret.

La genèse des latérites doit être, plus souvent qu'on ne le pense généralement, plus en rapport avec le passé géologique de la région (émergée depuis le Précambrien dans le cas étudié) qu'avec le climat actuel dont l'action peut être secondaire.

La question des latérites et de leur âge a déjà fait couler beaucoup d'encre, soit du côté des géographes, soit du côté des géologues (en France notamment, M. Roques, G. Millot et ses élèves et E. Roch, 1958) (1).

Je renvoie donc à tous ces travaux pour une vue plus complète du problème, mais veux simplement attirer l'attention sur un point de la question qui m'a particulièrement frappé lors d'un récent voyage en A.E.F.

Dans toute la région que j'ai parcourue, de Brazzaville à Pointe-Noire, les latérites couvrent d'immenses surfaces et jouent aussi un rôle important dans le problème hydrogéologique qui m'était posé (aménagement du Kouilou étudié à la demande de l'Inspection générale pour l'Union Française et l'Étranger, de l'Électricité de France).

Au point de vue géologique, on peut diviser cette région, d'Est en Ouest, en trois zones différentes :

— la cuvette congolaise où se trouve Brazzaville : sur le substratum précambrien, des terrains ont pu être datés du Crétacé et du Tertiaire, mais ils sont continentaux;

— dans la zone moyenne, dont le centre est Dolisie et qui s'étend à l'Ouest jusqu'à la chaîne du Mayombe, on ne rencontre, sur le Précambrien, que les latérites et terrains de couverture sur lesquels nous allons revenir;

— enfin, entre le Mayombe et l'Océan (Pointe Noire) apparaissent du Crétacé marin et du Plio-Pléistocène fluviatile.

Les latérites se trouvent donc dans la zone médiane où l'on ne connaît pas de terrains bien datés plus récents que le Précambrien, mais les coupes de détail de cette région et les comparaisons qu'on peut faire avec les deux qui l'encadrent permettent cependant de préciser le problème.

Dans la région médiane, lorsqu'on a une bonne coupe (ce qui est le cas, en particulier, à l'extrémité rive droite du pont sur le Niari de la route de Dolisie à Kibangou) on observe la succession suivante, de bas en haut : le rocher, très carrié lorsqu'il s'agit comme ici de calcaire; une zone de passage ou « lithomarge »; de la latérite, ici généralement pisolithique et épaisse de plusieurs mètres; enfin, au sommet, des alluvions de hautes terrasses qui passent souvent vers les versants à des argiles jaunes, mêlées d'éboulis près des reliefs, et qui masquent très souvent les latérites sous-jacentes.

Les sondages effectués à N'Dinga, près de la Loubetsi, à l'Ouest de Kibangou ont montré, eux aussi, des coupes analogues (dont deux dans les poches karstiques des calcaires sous-jacents remplies de latérites).

Or, le substratum rocheux appartient en totalité au Précambrien et la région est demeurée émergée depuis (continent de Gondwana) : nous voyons donc qu'il n'y a *a priori* aucune raison géologique pour que les latérites ne se soient pas formées très anciennement.

Par contre, on ne peut tenter de fixer une limite supérieure à cette période de la formation des latérites que par comparaison avec les régions voisines. Deux possibilités s'offrent alors : elles pourraient être, soit antécrétacées, soit antépliocènes.

On pourrait penser à un âge antécrétacé car on rencontre, sur les terrains précambriens, du Crétacé marin moyen et supérieur en bordure de l'océan (Pointe Noire) et, à Brazzaville, la « série du Stanley Pool » formée de grès et argilites continentaux (*voir* J. Cosson, 1955) [2] : les terrains recouvrant les latérites dans la zone médiane pourraient alors être parallélisés avec ces couches. Un doute subsiste cependant, car on n'a pas observé, semble-t-il, de restes de latéritisation sous ces formations crétacées.

La deuxième possibilité qui s'offre est plus sérieuse. La région de Brazzaville possède en effet une épaisse formation de grès et limons sableux attribuée au Tertiaire, la « série des plateaux batékés » à laquelle pourraient se raccorder les terrains signalés plus haut sur les latérites. Malheureusement, on ne connaît nulle part la base de cette série et l'on ne sait donc pas s'il peut y avoir là des traces de latéritisation (*ibid.*, p. 19).

Par contre, la région côtière présente une épaisse formation alluviale, la « série des cirques » (graviers, sables et argiles violemment colorés et ravinés) qui est attribuée au Plio-Pléistocène.

Or, cette formation s'élève actuellement jusque vers la cote 100 et pourrait donc très bien se raccorder aux hautes terrasses et terrains connexes recouvrant les latérites de la zone médiane. Mais, ce qui est beaucoup plus déterminant, c'est qu'on a signalé au contact de ces couches et du Précambrien sous-jacent, des restes d'anciennes latérites (*ibid.*, p. 17 et p. 14 et 15).

Sans exclure la possibilité de formation de latérites dès avant le Crétacé dans l'intérieur du pays, il y a donc là un argument précis pour les considérer comme en tout cas antérieures à la « série des cirques ». Leur formation, dans ce cas, daterait de la longue période (la quasi-totalité du Tertiaire) qui sépare le Crétacé supérieur marin du Plio-Pléistocène fluviatile.

Sans vouloir nier les effets du climat actuel (qui peuvent être différents sous d'autres latitudes), nous avons seulement voulu attirer l'attention sur le fait que son action peut n'être que secondaire par rapport à d'autres phénomènes qui ont pu s'étaler, eux, sur un grand nombre de millions d'années.

Il y a toutes raisons de penser que ce doit être le cas pour les nombreuses régions du globe qui, comme celle-ci, sont restées émergées pendant un temps énorme (ici depuis le Précambrien, c'est-à-dire depuis 1000 millions d'années et plus).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) E. Roch, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 176;

(2) J. Cosson, *Notice explicative sur les feuilles Pointe-Noire et Brazzaville* (au 500 000e). Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française, 1955, et *Carte géologique de reconnaissance de l'A. E. F. au* 2 000 000e, Direction des Mines et de la Géologie de l'A. E. F., 1956.

RADIOGÉOLOGIE. — *Age absolu d'une brannérite de Bou-Azzer (Sud-Marocain).* Note (*) de Mme **Dolly Ledent**, présentée par M. Jean Wyart.

L'âge absolu d'une brannérite de Bou-Azzer a été déterminé par la méthode au plomb. L'âge le plus probable de cette minéralisation est 240 ± 10 MA, ce qui la situerait au Permien.

La région minéralisée de Bou-Azzer, productrice de cobalt et de nickel se trouve dans l'Anti-Atlas, à 160 km au Sud-Est de Marrakech.

Les gisements alignés sur une quarantaine de kilomètres d'Ouest en Est, se répartissent entre deux boutonnières précambriennes de Bou-Azzer et d'El Graara. Recouvertes en discordance par des vulcanites du Précambrien III, puis par du Paléozoïque (notamment le Cambrien), les formations anciennes appartiennent au Précambrien I et II. Elles sont traversées par des serpentines accompagnées de leur cortège de roches basiques, et encadrées par des massifs de diorites quartziques ([1]).

A l'époque hercynienne ces terrains ont été modérément plissés et affectés par un réseau de fractures, dont l'ensemble constitue l' « accident majeur » de l'Anti-Atlas. Ce sont certaines de ces failles, et plus particulièrement les failles obliques, recoupant la serpentine, qui ont servi de voie d'accès aux solutions minéralisatrices, cobaltifères et nickélifères.

La minéralisation uranifère, concentrée sporadiquement aux épontes des filons traversant la diorite quartzique a été signalée en août 1948 par A. Savornin, Outre l'uranospinite d'origine secondaire, F. Permingeat ([2]) y a détecté un minéral d'origine primaire, la brannérite. Cette minéralisation existe aussi dans des filonnets pénétrant la diorite. La paragenèse comprend : brannérite, molybdénite, or natif, pyrite et chalcopyrite avec gangue de quartz ([3]), ([4]).

D'après F. Permingeat ([2]) la minéralisation uranifère « directement liée à la diorite quartzique de Bou-Azzer, contrairement à la minéralisation en cobalt et nickel, est antérieure à celle-ci ». G. Jouravsky ([4]) confirme cette opinion et ajoute que la minéralisation à molybdénite et brannérite apparaît antérieure à la venue cobaltifère et est séparée de celle-ci par un stade de bréchification.

	1.	2.	3.	4.
CaO	2,74	2,7	2,8	2,7
TiO_2	32,45	35,2	32,9	37,8
Terres rares	1,10	2,1	6,5	7,8
U_3O_8	51,76	43,2	–	45,87
ThO_2	1,20	0,3	5,0	0,965

1. Fuenteovejuna, Cordoba, Espagne ([5]).
2. Château Lambert, Vosges, France ([6]).
3. Walker River, Mono County, Californie ([7]).
4. Brannérite de Bou-Azzer.

A titre de contrôle, nous avons vérifié les teneurs en CaO, TiO_2 et terres rares du minéral marocain. Le tableau ci-avant donne ces résultats ainsi que ceux fournis par trois autres brannérites, à titre de comparaison.

Un diagramme de rayons X a montré que notre échantillon présentait la même métamictisation complète que la brannérite de même origine dont A. Pabst [7] avait voulu déterminer la structure. Ce diagramme garantit la pureté minéralogique de l'échantillon soumis à l'analyse, à l'exception d'un peu de quartz de la gangue entre les grains les plus fins.

Nous avons déterminé l'âge absolu d'un échantillon que nous devons à M. G. Choubert. Les âges ont été obtenus par la méthode au plomb. La valeur du rapport chimique Pb/U a été contrôlée par application de la méthode au RaD (^{210}Pb) [8] qui est insensible à une perte de plomb au cours de l'analyse. Le thorium a été tracé par l'UX_1 (^{234}Th). L'analyse isotopique du plomb a été exécutée par MM. Eberhardt, Geiss et Signer au Laboratoire du Physikalische Institut de Berne.

Le Plomb commun utilisé pour les corrections est un plomb de Touissit, près de Bou Beker (Maroc) qui a un âge conventionnel de 330 M. A. (Berne, n° 131).

Analyse chimique.

U = 38,89 %, Pb = 1,29 %, Th = 0,848 %.

Analyse isotopique.

	^{204}Pb.	^{206}Pb.	^{207}Pb.	^{208}Pb.
Brannérite.........	0,0033 ± 0,0033	100,00	5,340 ± 0,00027	1,1214 ± 0,0015
Pb commun........	0,0033	0,06	0,052	0,1292
Pb radiogénique....	–	99,94	5,288	0,9922

Le plomb est radiogénique à 98,8 %.

Tableau des âges absolus en millions d'années.

	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$.	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$.	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$.	$\frac{^{208}Pb}{^{232}Th}$.
Mesure directe de Pb/U.......	335	230	240	320
Mesure du RaD..............		240	250	

L'incertitude qui pèse sur les âges jeunes découlant du rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ est de l'ordre de 20 %. D'autre part, le manque de précisions sur la teneur en ^{204}Pb amène une nouvelle incertitude d'environ 10 %. L'ensemble de ces erreurs peut ramener l'âge isotopique en concordance avec les âges découlant des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$. De même l'âge au thorium est entaché d'une incertitude de 5 % provenant de l'erreur sur la constante de désintégration du thorium. Il s'ajoute encore une erreur de près de 20 % due à l'abondance du ^{208}Pb du plomb commun par rapport à la petite quantité de ^{208}Pb radiogénique. Par contre, l'erreur sur les âges découlant des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$ est au plus de 5 %. Au surplus il semble exclu que la valeur de 335 M. A. soit la plus

vraisemblable puisque cela impliquerait une perte de plomb et qu'aucune restitution de plomb n'amènerait en concordance les âges à l'uranium et au thorium.

Ces considérations permettent de penser que la meilleure valeur est représentée par 240 ± 10 M. A., c'est-à-dire que la minéralisation de Bou-Azzer est probablement permienne.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) G. Choubert, 18th *Intern. Geol. Congress, Great Britain*, 13-15, 1948, p. 29-45.
(2) F. Permingeat, 19e *Congrès Géol. Intern. Alger*, Gîtes marocains, 1952, p. 81-85.
(3) G. Jouravsky, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124.
(4) G. Jouravsky, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 230.
(5) G. d'Arcy, 1949, RMO-563, U. S. A. E. C.
(6) G. Branche, J. Chervet et C. Guillemin, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 74, 1951, p. 457-488.
(7) A. Pabst, *Am. Min.*, 39, 1954, p. 109-117.
(8) F. G. Houtermans, *Sitz. Heid. Ak. Wiss. Math. Natur. Kl.*, 2 Abh., 1951, p. 123-136.

(*Université de Bruxelles,*
Laboratoires de Minéralogie et de Physique nucléaire.)

PÉDOLOGIE. — *Sur le degré d'évolution des sols de la plaine de la Saône.* Note (*) de Mme **Suzanne Mériaux**, M. **Pierre Gouny** et Mlle **Ruth Grosman**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Les sols de la plaine de la Saône se rattachent au type lessivé à pseudogley. Leur matière organique est un Mull forestier. Les colloïdes argileux sont formés d'un mélange de kaolinite et d'illite. Aucune dégradation chimique des argiles ne semble vraiment amorcée.

La plaine de la Saône est recouverte, sur de vastes étendues, de limons pliocènes ou quaternaires. Le matériel originel a subi, depuis sa mise en place, une évolution caractérisée par un important lessivage. Celui-ci se traduit par un entraînement en profondeur des éléments granulométriques les plus fins, du fer et des bases échangeables. Dans la classification pédologique française, les sols de cette région se rattachent au groupe des sols lessivés à pseudogley.

Pour préciser le degré d'évolution de ces sols, et pour déceler une éventuelle altération de leurs colloïdes argileux, nous avons étudié plus spécialement deux profils, l'un dans la forêt de Citeaux sur substrat pliocène, l'autre dans la forêt d'Izeure, sur limon quaternaire.

Les deux profils retenus offrent un aspect semblable avec phénomène d'hydromorphie temporaire. Ils sont de même type granulométrique, et leur humus est un Mull forestier. Ils se différencient par l'intensité du lessivage, le profil de Citeaux étant plus évolué et plus acide que celui d'Izeure (*voir* le tableau des données analytiques).

Données analytiques.

	Citeaux.						Izeure.					
	Argile (%).	Fer libre (‰).	Matière organique (%).	C/N.	pH.	SiO_2/Al_2O_3 de l'argile.	Argile (%).	Fer libre (‰).	Matière organique (%).	C/N.	pH.	SiO_2/Al_2O_3 de l'argile.
A_1	15	0,8	2,0	10,2	4,4	–	19	1,3	4,6	14,0	5,3	–
A_2	15	0,8	1,4	10,2	4,6	2,50	22	1,3	2,0	10,0	4,5	2,32
A_2B	32	2,1	0,6	7,3	4,7	2,26	31	1,6	1,1	6,1	4,7	2,10
B	51	3,0	0,5	–	4,9	2,47	50	3,2	0,7	–	4,8	2,44
C	40	3,0	0,3	–	4,7	2,47	43	3,2	0,5	–	5,5	2,56
Indice d'entraînement B/A_2	3,4	3,7	–	–	–	–	2,3	2,4	–	–	–	–

L'entraînement des colloïdes bien mis en évidence, nous avons recherché si aucun phénomène de dégradation chimique ne lui était superposé, car le lessivage poussé entraîne une acidification qui peut être un prélude à la podzolisation.

La nature de l'humus, synthétisée par son rapport C/N qui le classe dans les Mull forestiers acides, ainsi que la répartition régulièrement

décroissante de cet humus avec la profondeur, permettent de conclure à une faible stabilité structurale de l'horizon A_1 favorisant les phénomènes d'entraînement du fer et de l'argile.

L'étude chimique de la fraction granulométrique de dimensions inférieures à 2 microus, a été faite suivant la technique de Harrison (¹) qui permet de séparer la silice résiduelle de la silice de constitution des minéraux argileux. Il est ainsi possible de déterminer la valeur exacte du rapport SiO_2/Al_2O_3 de la fraction argileuse.

Ce rapport est le critère fondamental d'appréciation du degré d'évolution pédologique. La podzolisation est, en effet, caractérisée par la dégradation chimique plus ou moins complète de l'argile, avec libération de silice colloïdale et d'alumine qui migre et précipite en B. Il en découle que, dans cet horizon, le quotient SiO_2/Al_2O_3 s'abaisse par rapport à celui de l'horizon A_2.

Dans le cas des deux profils étudiés, on n'observe qu'un léger fléchissement de ce rapport dans l'horizon A_2B. Cette différence est d'ailleurs faible et ne pourrait témoigner, à l'extrême limite, que d'un début d'évolution podzolique. Le nouveau profil, moins profond, se superposerait au profil lessivé ancien, et l'horizon B podzolique se situerait au niveau de l'horizon A_2B lessivé.

Il semble normal de conclure à une identité de la nature des argiles le long du profil, ainsi que d'un profil à l'autre. Cette déduction est d'ailleurs conforme aux quelques données que nous avons, par analyse rœntgénographique, sur la composition minéralogique des argiles de la forêt de Citeaux, formées d'un mélange de kaolinite et d'illite.

En conclusion, dans la plaine de la Saône, des sols lessivés se sont développés, sous forêt feuillue, sur des limons acides de composition minéralogique homogène. L'évolution podzolique ne nous paraît pas, actuellement, vraiment amorcée.

(*) Séance du 8 février 1960.

(¹) J. B. HARRISON, *The Katamurphism of igneous rocks under humid tropical conditions*, Int. Bureau of Soil Sc., 1933.

(*Station agronomique de Dijon, I. N. R. A.*)

PÉDOLOGIE. — *Influence du thermo- et de l'hygropériodisme sur la formation de l'humus. Incidence sur le problème de la conservation de l'humus dans les terres acides sous climat tropical.* Note de M. **Jacques Kauffmann** et Mlle **Geneviève Boquel**, présentée par M. Raoul Combes.

Étude de l'humification de la paille, durant une période de deux mois, dans différents milieux aérés soumis périodiquement à des variations, soit d'humidité, soit de température.

Il est connu de longue date que, dans certains sols, c'est-à-dire dans certaines conditions de milieux encore très mal définies, la matière organique, sous l'action des microorganismes du sol, se transforme en humus : substance brune, colloïdale, soluble dans les solutions alcalines, précipitable par les acides et relativement stable. Cette propriété de stabilité en présence de tous les organismes vivants du sol dont, sans doute, une grande majorité de ceux-ci contribue à sa synthèse, permet d'assimiler l'humus à un produit de fermentation (fermentation humique).

Si les conditions de milieux ne sont pas favorables à cette fermentation (acidité trop forte, mauvaise aération, etc.) il y aura formation de substances pseudo-humiques ne présentant pas ou peu les propriétés du véritable humus.

Les substances pseudo-humiques, responsables en partie de la formation des « Mor » et des tourbes, doivent être différenciées des substances préhumiques qui évoluent, lorsque le milieu est favorable, vers le stade humus vrai. Ces dernières constituent de la matière organique en voie d'humification. Les substances pseudo-humiques ne possèdent pas cette propriété. Les acides fulviques, substances brunes, solubles dans les solutions sodiques mais non précipitables par les acides, peuvent être considérés dans leur ensemble comme des substances préhumiques.

Les recherches montrant l'influence des différents facteurs du milieu « sol » (composition physicochimicobiologique, humidité, température, vernalisation) sur l'humification ont déjà fait l'objet de nombreux travaux [1]. L'action du climat a été étudiée récemment par Duchaufour et Jacquin [2]. Ces auteurs pensent que l'effet favorable du climat continental sur l'humification doit être attribué aux variations d'humectation et de sécheresse : la dessiccation favorisant la formation de polymères insolubles.

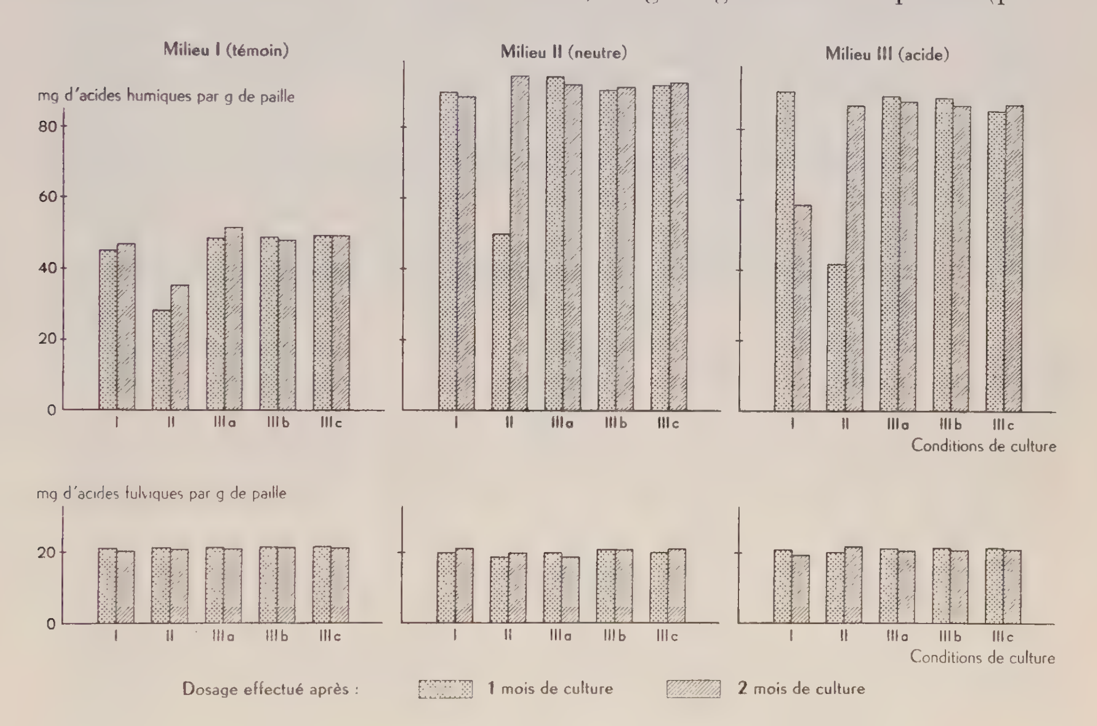
Le thermo- et l'hygropériodisme sont d'importants facteurs naturels ayant comme action commune, du moins lorsqu'ils agissent entre certaines valeurs, de freiner à intervalles réguliers l'activité biologique des sols.

Ce sont ces deux facteurs qui différencient essentiellement le climat tempéré, avec ses variations de température fréquentes (variations journalières et saisonnières), du climat tropical où seul existe, pratiquement,

un hygropériodisme annuel ou bisannuel. Or si l'humus se conserve dans les sols normaux sous climat tempéré il semble, par contre, se détruire très rapidement dans les pays chauds et humides. En fait, sous climat tropical, les terres acides sont généralement très pauvres en humus.

Le but de notre travail a été de rechercher si les variations périodiques de température ou d'humidité favorisaient ou non la fermentation humique caractérisée par la stabilité de l'humus formé par rapport au témoin soumis à une température et une humidité constante.

Techniques. — Des boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre contenant chacune 50 g de sable de Fontainebleau, 50 g de gravillon de quartz (pour



créer un milieu aérobie), 1 g de paille finement hâchée et ensemencées avec 0,2 g de terreau frais passé au tamis de 2 mm, sont réparties en trois lots correspondant aux trois milieux de culture suivants :

Milieu I : Témoin.

Milieu II (neutre) : le contenu de chaque boîte est additionné de 1 ml d'une solution minérale *a* [3] et de 0,3 g de $CaCO_3$. Le pH est voisin de 7,5.

Milieu III (acide) : le contenu de chaque boîte est additionné de 1 ml de la solution minérale *a* et de 0,3 g de $CaCl_2$. Le pH est voisin de 5.

On mélange le contenu de chaque boîte et l'on humidifie chacune de celles-ci avec 20 ml d'eau distillée. Chacun de ces trois milieux est ensuite placé dans les trois conditions de culture suivantes :

Condition I (témoin) : séjour à l'étuve à 30° et humidification constante, les boîtes étant couvertes.

Conditions II (étude de l'hygropériodisme) : séjour à l'étuve à 30°, boîtes sans couvercle, humidification lorsque le milieu est sec.

Condition III (étude du thermopériodisme) : semblable à la condition I à cette différence près que les boîtes sont placées, soit :

(Condition III *a*) : 1 h par jour à + 2°.

(Condition III *b*) : 1 nuit par semaine à + 2°.

(Condition III *c*) : 2 nuits non consécutives par semaine à + 2°.

Le dosage des acides fulviques et humiques a été effectué après un et deux mois de culture. Chaque essai a été fait en triple exemplaire.

L'examen du graphique montre que :

1° Le thermo- et l'hygropériodisme n'influent pas sur la quantité d'acides fulviques qui demeure pratiquement constante pour tous les traitements. L'addition d'éléments minéraux augmente la quantité d'humus formé.

2° En milieu neutre, calcique, à humidité constante et à 28°, l'humus formé est plus stable que dans le milieu acide soumis aux mêmes conditions d'humidité et de température.

3° L'hygropériodisme freine la formation de l'humus mais favorise, comme le thermopériodisme, sa conservation dans les milieux acides.

De ces constatations on peut déduire qu'il est plus vraisemblable que la diminution du taux d'humus dans les milieux acides témoins résulte, non d'une destruction rapide de l'humus formé, mais de la destruction de substances pseudo-humiques instables, l'humus stable n'étant que peu ou pas formé. De nouvelles expériences sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

Conclusions. — Le thermo- et l'hygropériodisme favorisent la conservation de l'humus dans les milieux acides. Il est probable que sous climat tropical, les saisons humides (température et hygrométrie élevées et constantes s'étendant souvent sur plusieurs mois consécutifs) soient à l'origine, dans les terres acides, d'une mauvaise fermentation humique avec formation de substances pseudo-humiques instables.

(1) Ph. Duchaufour, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 37, 1951, n° 15, p. 567; A. Demolon, *Dynamique du Sol*, 1952; S. A. Waksman, *Soil Microbiology*, 1952.

(2) Ph. Duchaufour et F. Jacquin, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 45, n° 10, 1959, p. 516.

(3) Cette solution a la composition suivante : H_2KPO_4, 0,5 g; $MgSO_4$, 0,25 g; NaCl, 0,25 g; $FeSO_4$ et $MnSO_4$, traces et KNO_3, 10 g; H_2O, 100 ml.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Laboratoire de Microbiologie du Sol.*)

MYCOLOGIE. — *L'asque et la phialide des Ascomycètes.* Note (*) de Mlle **Jeanine Delespine** et M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Les observations consignées dans la présente Note ont porté sur des Nectriales : le *Gibberella pulicaris* (Fr.) Sacc., récolté sur des tiges mortes d'Ortie dioïque ; sa forme conidienne *Fusarium sambucinum* Fuck., obtenue en culture à partir de ses ascospores ; une souche du *Fusarium solani* Sn.

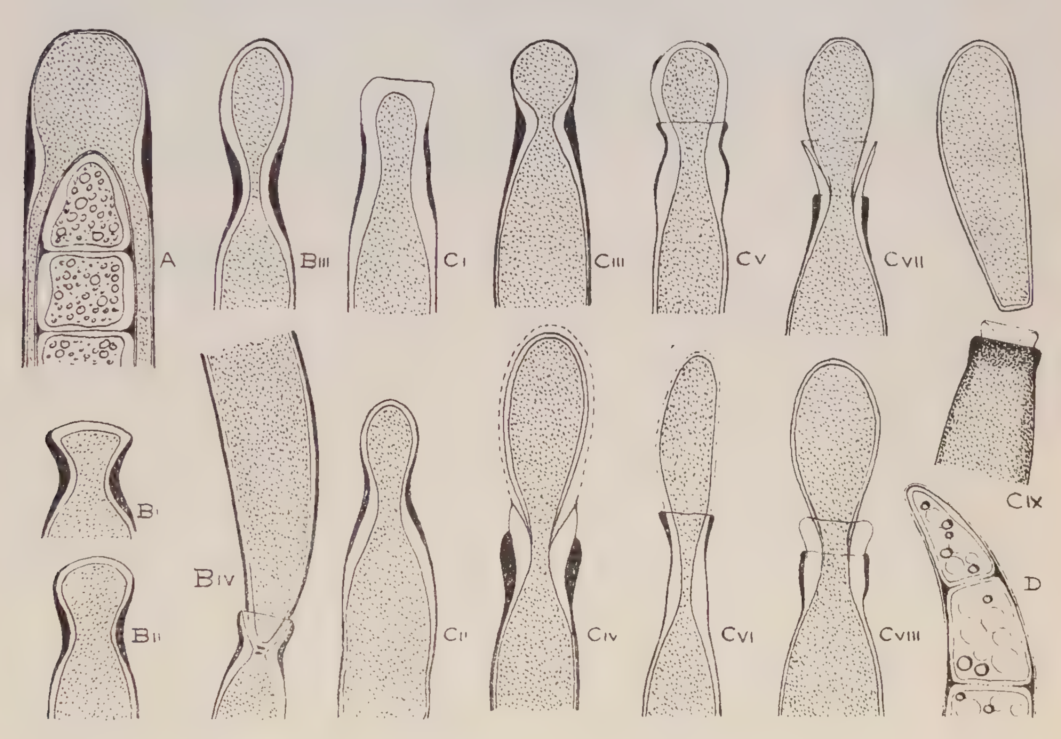


Fig. 1, A à D. — Asque et Phialides.
A, asque et ascospore de *Gibberella pulicaris*;
B_I à B_{IV}, phialides de *Fusarium sambucinum*; C_I à C_{IX}, phialides de *Fusarium solani*
D, macroconidie de *F. solani*.

et H., provenant de la Mycothèque du Muséum d'Histoire naturelle, à Paris.

Le *mycélium* de ces Champignons est formé d'hyphes à structure normale, avec mince paroi tubulaire ou *vagina*, chitino-callosique, à l'intérieur de laquelle chaque cellule (uninucléée) possède une paroi propre ou *locula*, de nature inconnue. Les loculas des cellules successives sont séparées par de très minces *disques interloculaires*, dont en fait est seule distincte la marge, épaissie en un *anneau interloculaire*, chitino-callosique.

Les *asques* du *Gibberella* (*fig.* A) sont *unituniqués* : leurs deux tuniques, l'une vaginaire (*exoascus*, chitinoïde), l'autre loculaire (*endoascus*, calloso-

pectique), toutes les deux très minces, sont intimement soudées l'une à l'autre. Leur appareil apical est de type fruste, sans anneau. Il se réduit à une *calotte apicale* aplatie, au niveau de laquelle les deux tuniques demeurent minces, et à un *bourrelet sous-apical*, constitué par un épaississement annulaire, calloso-pectique, de l'endoascus, autour duquel l'exoascus, lui aussi épaissi, forme un *manchon* intensément colorable par le rouge Congo. Le bourrelet doit représenter les flancs d'un *dôme apical*, dont le sommet ne se différencie pas. Il délimite, sous ce sommet, une *chambre sous-apicale*, qui communique largement avec la cavité générale de l'asque, dans laquelle se forment les ascospores.

Les *phialides* conidiogènes des deux *Fusarium* (*fig.* B et C) ont, chose remarquable, une structure comparable à celle des asques, mais avec une paroi plus épaisse, dans laquelle les deux tuniques sont plus distinctes. Au stade le plus jeune (B_1 et C_1), on retrouve au sommet une *calotte apicale* aplatie, et une *chambre sous-apicale*, comprise entre cette calotte et un étranglement, au niveau duquel il y a épaississement, d'abord de la tunique vaginaire, qui forme un *manchon* intensément chitino-calloso-pectique (B_1 et C_1), ensuite de la tunique loculaire, qui engendre un *bourrelet sous-apical* (C_1, C_2, C_3, etc.).

Sur le sommet des phialides, les détails de la *conidiogénèse* ont été suivis principalement chez le *F. solani* (C). Il y a dilatation de la chambre sous-apicale dont le contenu devient en une ébauche sporale, avec pour cela par transformation de la calotte apicale en un globe, de plus en plus fortement convexe (B_2 et B_3, C_2 et C_3). Sur ce globe, il y a résorption des tuniques (C_3 à C_6) : d'abord disparaît la tunique vaginaire, qui peut pour cela se fragmenter en plaques séparées (C_5); ensuite s'évanouit la tunique loculaire (C_4 et C_6). Cette résorption peut être comparée à celle qui, sur le sommet de beaucoup d'asques, assure la *déhiscence*, par formation d'un *pore*. Ce pore est encerclé par une *double collerette* : collerette externe formée par le manchon vaginaire, et collerette interne constituée par le bourrelet loculaire, à l'intérieur desquelles l'ébauche sporale est disposée comme si elle était sortie par le pore. Cette ébauche s'entoure d'une double tunique sporale : tunique externe ou *épispore*, tunique interne ou *endospore*, qui sont, non pas en continuité avec celles de la phialide, mais tout à fait indépendantes de celles-ci, tout autant que les tuniques d'une ascospore par rapport à celles de l'asque générateur (B_4, C_7, C_8).

Finalement, la jeune conidiospore se sépare de la phialide par une cloison (B_4), puis elle est libérée (C_9). On remarquera que, s'il s'agit d'une macroconidie, à structure phragmiée (D), elle est organisée comme les ascospores (A). Chacune de ses cellules possède une *locula* (dont les parties latérales composent l'endospore); la spore tout entière est revêtue d'une *vagina* (qui est l'épispore); les loculas sont séparées par des *anneaux interloculaires* (qui, dans les conidies du *F. solani*, peuvent s'étendre entre l'épi- et l'endospore, sous la forme d'une mésospore chitino-pecto-amyloïde).

En définitive, les Champignons étudiés nous conduisent à une conclusion remarquable : *la phialide des Ascomycètes, génératrice des conidiospores les plus typiques, peut avoir une structure comparable à celle de l'asque, producteur des ascospores*, comme s'il y avait entre les deux une certaine homologie. Ces deux organes possèdent un appareil apical, délimitant une chambre sous-apicale, puis un pore pour la sortie des spores ; les tuniques de celles-ci sont indépendantes des leurs propres. Seulement, dans la phialide, les spores se forment successivement, et aux dépens du contenu de la chambre sous-apicale, tandis que celles des asques sont engendrées simultanément et dans la cavité générale de ces organes.

L'homologie entre asque et phialide peut tenir à ce que l'un et l'autre dérivent du même organe ancestral, le *sporocyste*. Sur le sporophyte, cet organe est devenu l'asque, à sporulation demeurée franchement *endogène*. Sur le gamétophyte, il s'est transformé en phialide, à sporulation encore en réalité *endogène*, mais localisée dans la chambre sous-apicale déhiscente, de sorte qu'elle semble *exogène*.

(*) Séance du 8 février 1960.

MYCOLOGIE. — *L'effet du champignon parasite* Antennopsis gallica *sur les jeunes colonies de Termites.* Note de M. **Harro Buchli**, présentée par M. Roger Heim.

En collaboration avec M. Roger Heim (Heim et Buchli, 1951 et Buchli, 1952) (1), (2) nous avons antérieurement décrit le champignon *Antennopsis gallica* Heim et Buchli, ectoparasite découvert par nous en 1949 dans une colonie de *Reticulitermes l. santonensis* Feyt. (Rhinotermitidæ). Roger Heim, déterminant cet ectoparasite, a montré qu'il s'agissait d'un nouveau genre, *Antennopsis* Heim, dont le type devenait l'espèce mentionnée ci-dessus. Il l'a rangé dans un nouvel Ordre, celui des *Glœohaustoriales* Heim (1952 *a*, 1952 *b*) (3), (4).

Déjà, en 1949, nous avons réussi la contamination d'autres colonies de Termites soit en introduisant un animal parasité dans une colonie saine, soit en introduisant un morceau de bois d'une colonie atteinte dans une colonie saine. En employant le deuxième mode de contamination nous avons constaté qu'il fallait généralement au moins 20 jours jusqu'à ce que les premiers conidiophores pigmentés apparaissent sur les Termites. La germination est cependant bien plus courte, puisque, chez le *Reticulitermes*, même les larves du premier stade (qui ne dure à 26° C que 8 à 12 jours) peuvent être porteuses du parasite. La contamination d'un animal à l'autre étant lente, de grandes colonies (ayant plus de 300 habitants) gardent le parasite à l'état latent sans en souffrir sérieusement. Les petites colonies de quelques dizaines d'animaux périssent par contre environ huit mois à un an après la contamination.

En 1952, la dernière colonie de Termites atteinte de ce parasite mourait sans que de nouveaux essais de contamination aient pu réussir. Nos travaux sur ce champignon ont alors été abandonnés et M. R. Heim, dépourvu de matériel, n'a pas pu continuer ses recherches sur le cycle encore inconnu de ce curieux parasite.

Pour la première fois depuis 1952 nous retrouvions en 1959 *Antennopsis gallica* dans une grande colonie de *Reticulitermes l. santonensis* à Chatelaillon-Plage (Charente-Maritime). Des fondations de colonies primaires, effectuées avec des couples de jeunes imagos ailés de cette colonie, nous ont alors montré qu'*Antennopsis gallica* présente un certain intérêt pratique, car presque aucun des couples royaux dont l'un ou l'autre des partenaires est atteint par le parasite ne réussit à fonder une colonie nouvelle, tandis que tous les couples non contaminés se sont normalement reproduits.

Au total nous avons disposé de 20 colonies formées de jeunes couples pourvus d'*Antennopsis gallica*. Au début, l'attaque était encore faible. Les jeunes imagos n'avaient subi la mue imaginale qu'une à trois semaines avant l'essaimage et en conséquence nous ne trouvions que quelques rares

conidiophores par animal. La fondation se faisait normalement. Nous observions la ponte et l'éclosion des premières larves, qui devenaient par la suite des ouvriers. Deux mois après la fondation, l'attaque se révélant sérieuse, les imagos étaient littéralement couverts d'un dense gazon de conidiophores. Les jeunes ouvriers, quoique moins fortement atteints par le parasite, en étaient tous porteurs.

Sur ces 20 colonies, 15 sont mortes 11 à 13 mois après leur fondation. Chacune possédait d'un à six ouvriers. Mais la population ne devenait jamais plus nombreuse. Les quelques ouvriers qui se développaient éprouvaient des difficultés de mue et l'un après l'autre disparaissaient jusqu'à ce que finalement le couple reste seul et meure également.

Trois autres colonies eurent encore la possibilité de se développer, car la progression du parasite avait été dans ces cas très lent. Ces colonies ont ainsi pu produire 25 à 60 ouvriers dans les premiers 18 mois de croissance. Ici la persistance de la colonie nous semble douteuse, bien que la chance de survie nous apparaisse faible. Deux autres colonies qui étaient sérieusement attaquées par le parasite en sont maintenant complètement dépourvues et évoluent normalement.

Le fait que dans 75 % des fondations de colonies primaires, attaquées par le parasite, l'issue est fatale et la propagation de l'espèce par essaimage bloquée, nous paraît intéressant, car s'il était possible de cultiver *Antennopsis gallica* et de récolter en grande quantité les spores qui, supposons-nous, donnent origine aux conidiophores, on pourrait par injection dans les galeries contaminer sérieusement des colonies naturelles. Le parasite bien implanté dans de grandes termitières empêcherait par la suite la dispersion de l'espèce par la voie imaginale. Ceci serait surtout intéressant chez les espèces où la propagation ne se fait que par les jeunes imagos, comme chez le *Calotermes flavicollis* en Europe, et chez beaucoup de Termites nuisibles des pays tropicaux.

Enfin, nous avons aussi réussi à atteindre avec ce parasite le *Calotermes flavicollis* Fab. Des expériences sur l'effet du parasite dans les fondations de colonies primaires du Termite au cou jaune sont actuellement en cours. Les colonies expérimentales du *Calotermes flavicollis* que nous avons jusqu'ici contaminées se sont toutes éteintes dans un délai de trois mois à un an. Chez cette espèce, qui provoque beaucoup de ravages en viticulture, la propagation d'une vigne à l'autre semble se faire uniquement par l'essaimage des jeunes imagos et l'action du parasite pourrait se révéler comme moyen de lutte biologique. Remarquons encore que le parasite *Antennopsis gallica* pousse également sur les œufs de *Calotermes flavicollis*. Ce fait facilitera peut-être l'étude du cycle entier de ce curieux champignon.

(1) R. HEIM et H. BUCHLI, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 277.
(2) H. BUCHLI, *Trans. IX. congr. Ent.*, 1, 1952, p. 519-524.
(3) R. HEIM, *Bull. Soc. Mycol. France*, 67, fasc. 4, 1952 *a*, p. 336-364.
(4) R. HEIM, *VI congr. int. de Patol. comp. Madrid*, 1, 1952 *b*, p. 15-21.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution qualitative et semi-quantitative des acides aminés au cours de la fermentation des moûts de raisin provenant de cépages d'Alsace.* Note (*) de M. **Henri Weiss**, Mlles **Amédée Rousset**, **Marie-Thérèse Maillard** et M. **Robert Bonnet**, présentée par M. Roger Heim.

L'importance de l'azote aminé au cours de la fermentation nous a amenés à une étude détaillée qualitative et semi-quantitative des acides aminés des moûts frais et fermentés des principaux cépages d'Alsace.

La méthode employée est celle de chromatographie uni et bidimensionnelle sur papier d'Arches n° 302. Le moût frais ou en fermentation est traité par la permutite 50 pour éliminer les sucres et les sels minéraux; les acides aminés fixés sont élués par l'ammoniaque et la solution ainsi obtenue sert pour la chromatographie.

Des amides et des acides aminés purs ont été mis à migrer parallèlement à la solution à étudier dans les chromatogrammes unidimensionnels réalisés dans les solvants butano-acide acétique-eau (4-1-5) et phénol saturé d'eau additionnée de 3 % d'ammoniaque.

La révélation des acides aminés par la ninhydrine et par leurs réactions colorées spécifiques ainsi que le traitement des chromatogrammes avant migration des substances par H_2O_2 nous permettent d'affirmer la présence, dans les jus de raisin et moûts en fermentation, des amides et acides aminés suivants : asparagine, glutamine, acides aspartique et glutamique, glycocolle, alanine, acides aminobutyriques, surtout γ, valine, leucine, citrulline, arginine, sérine, thréonine, histidine, phénylalanine, tyrosine, proline, acides aminés soufrés dérivés de la cystéine et méthionine.

Bien que non identifiée, la lysine est certainement présente car, à son niveau de migration dans les solvants utilisés, il y a une zone intensément colorée dont la surface est supérieure à celle occupée par l'arginine et l'histidine qui ont été caractérisées spécifiquement.

En plus de ces amides et de ces acides aminés, certains chromatogrammes révèlent trois taches inconnues.

La tache X voisine de la thréonine, au-dessus de l'alanine (R_f moyens : butanol-acide acétique : 0,29; phénol ammoniacal : 0,60) apparaît généralement en jaune pâle, mauve pour les concentrations faibles, dans les moûts de certains cépages. Si elle n'est pas spécifique d'un cépage donné (nous l'avons décelée dans les cépages Gewurtztraminer, Traminer, Riesling, Sylvaner et Auxerrois) elle semble l'être du moût; en effet, exception faite du Riesling Brandluft qui contient encore cette substance après un mois de fermentation, nous ne l'avons mise en évidence que dans les moûts.

D'après Virtanen et Miettinen [1] cette tache X correspondrait à l'homosérine.

Dans la zone de migration de la sérine, du glycocolle et de la thréonine, quelques chromatogrammes montrent une tache Y mauve (R_f moyens :

butanol-acide acétique : 0,19; phénol ammoniacal : 0,44). Là encore, aucune spécificité pour un cépage, mais cette sorte d'irisation de la tache spécifique du glycocolle se montre tant dans les jus de raisin que dans les moûts en fermentation.

La tache Z apparaît au voisinage de la proline (R_f moyens : butanol-

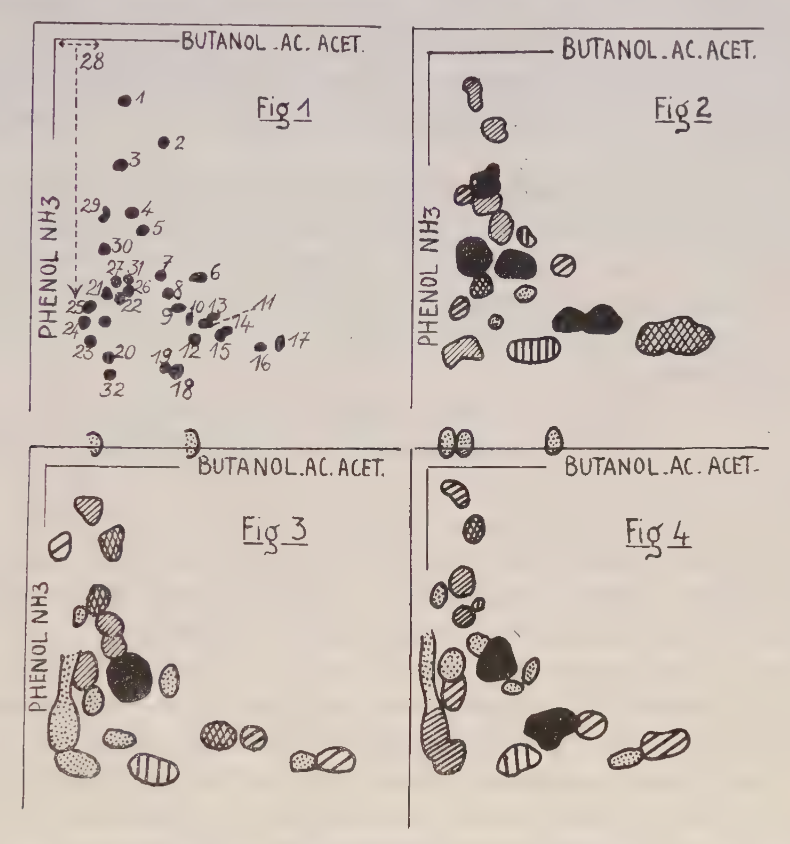


Fig. 1. — Représentation semi-schématique de la répartition des acides aminés et amides purs séparés par chromatographie.

1, acide *l* (+)-aspartique; 2, acide *l* (+)-glutamique; 3, *dl*-sérine; 4, glycocolle; 5, *dl*-thréonine; 6, *l*-tyrosine; 7, *dl*-alanine; 8, β-alanine; 9, acide α NH_2 *n*-butyrique; 10, acide α NH_2 *i*-butyrique; 11, acide β NH_2 *i*-butyrique; 12, acide γ NH_2 *n*-butyrique; 13, *l*-tryptophane; 14, *dl*-valine; 15, *dl*-méthionine; 16, *dl*-phénylalanine; 17, *dl*-leucine, isoleucine; 18, *dl*-proline; 19, éthanolamine; 20, *l* (+)-arginine; 21, *dl*-méthionine sulfox.; 22, *dl*-méthionine sulfone; 23, *d*-lysine 2HCl; 24, *l* (+)-ornithine 2HCl; 25, *l*-histidine HCl; 26, *l* (—)-oxyproline; 27, *l* (+)-citrulline; 28, acide *l*-cystéique, *l*-cystine, *dl*-homocystine; *l* (—)-cystéine; 29, asparagine; 30, *l* (+)-glutamine; 31, *d*(+)-glucosamine; 32, histamine.

Fig. 2. — Gewurztraminer Rosheim 1954 (moût).

Fig. 3. — Gewurztraminer Rosheim 1954 après un mois de fermentation.

Fig. 4. — Gewurztraminer Rosheim 1954 après 5 mois de fermentation.

acide acétique : 0,50; phénol ammoniacal : 0,94) en général dans les moûts en fermentation, sans relation avec le cépage; ce serait, d'après Morrison [2], l'acide pipécolinique.

Enfin, il apparaît quelques peptides migrant dans le butanol mais pas dans le phénol.

La reproduction semi-schématique (*fig.* 1, 2, 3 et 4) des chromatogrammes réalisés au cours de la fermentation d'un cépage Gewurztraminer de Rosheim illustre ce que nous venons de dire et permet de mettre en évidence l'évolution des acides aminés et amides au cours de la fermentation. Quel que soit le cépage, nous assistons à de profondes modifications dans la composition en amides et acides aminés. Les transformations s'opèrent dès les premières heures de la fermentation et le remaniement est constant; la « vie » des substances azotées que nous avons entrevue dans l'étude des différentes formes d'azote dans les moûts en fermentation (³) se manifeste ici dans son intimité.

La diminution de la teneur en azote observée globalement par les déterminations de l'azote soluble et l'azote aminé porte essentiellement sur quatre groupes d'acides aminés :

1° les acides aminés à reste d'hydrocarbure : acides aminobutyriques, valine et leucine;

2° la phénylalanine;

3° les acides aminés à fonction alcool : sérine et thréonine;

4° le groupe glutamine, glucosamine, citrulline, formes oxydées de la méthionine.

Ces deux derniers groupes sont les plus affectés.

Par contre, il y a un intense développement des composés aminés soufrés du type cystéine-cystine, traduit par une longue traînée au-dessus du groupe des acides diaminés qui, lui, s'étale plus largement.

Le taux de certains acides aminés, tels l'arginine, les acides aminobutyriques, après avoir diminué aux premières heures de la fermentation, augmente. La teneur en acide glutamique croît également.

Il y a une consommation sélective d'acides aminés et de leur métabolisme découle l'apparition ou la disparition de certains d'entre eux.

La comparaison entre les différents cépages est difficile. Cependant, les moûts de Gewurztraminer, plus riches en acides aminés totaux que ceux de Sylvaner et Riesling, le sont tout particulièrement en acide glutamique, glutamine-glucosamine-citrulline, lysine-histidine. Les moûts de Riesling présentent une surcharge en acides aminés soufrés. Après fermentation, ce sont les cépages Riesling et Sylvaner qui sont les plus riches en ces acides aminés soufrés.

(*) Séance du 8 février 1960.

(¹) A. I. Virtanen et J. K. Miettinen, *Bioch. Bioph. Acta*, 12, 1953, p. 181.

(²) R. J. Morrison, *Bioch. J.*, 50, 1952, XIV.

(³) H. Weiss, A. Rousset et R. Bonnet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1796.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Circulation de l'aminotriazol après apport foliaire.* Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

La circulation libérienne de l'aminotriazol est prouvée par des expériences d'annélation. En accord avec un travail antérieur (9), cette voie de passage n'est démontrée qu'en cas d'apport minime d'eau sur la feuille réceptrice. Si cet apport est important, un transport à grande distance a lieu par le bois (inutilité de l'hypothèse parfois faite d'un transfert latéral à partir du liber).

La majorité des herbicides peut être absorbée par les racines et se déplacer dans le bois avec le courant transpiratoire comme le montrent les expériences rapportées par T. J. Muzik et coll. pour le C. M. U. [3-(*p*-chlorophényl)-1-, 1-diméthylurée] (1). D'un autre côté, apportés par voie foliaire, ils se déplacent avec plus de facilité si l'application est réalisée au niveau d'une incision pratiquée dans le limbe comme le mentionnent Brägg (2) pour le 2.4-DPA (acide 2.4-dichlorophénoxyacétique) et Hay (3) pour le 2.4.5-TPA (acide trichlorophénoxyacétique).

En fait, la polarité du mouvement et la voie de transport doivent dépendre des conditions d'apport, d'une part, et de la nature de l'herbicide, d'autre part. Par exemple Jaworski (4) a mis en évidence l'influence favorable des glucides sur le transport de 2.4-DPA marqué chez les plantes étiolées. Clor et Crafts (5) ont brièvement rapporté que le 2.4-DPA, l'A.T.A. (aminotriazol) et l'urée se déplacent dans le sens des mouvements glucidiques, tandis que le monuron [N-(4-chlorophényl)-N′, N′-diméthylurée] migre essentiellement dans une direction acropète et ne peut être transporté par le liber [Fang et coll. in Woodford (6)], Crafts (7).

Comme l'a très bien montré ce dernier, la mobilité relative des substances 2.4-DPA, A. T. A., MH (hydrazide maléique), A. I. A. varie chez une même plante; MH étant la substance la plus facilement véhiculable, le 2.4-DPA se révélant comme la moins mobile. Massini (8) a démontré que l'A. T. A. enrichit rapidement les parties jeunes de la plante et que sa mobilité est supérieure à celle de l'hydroxytriazol.

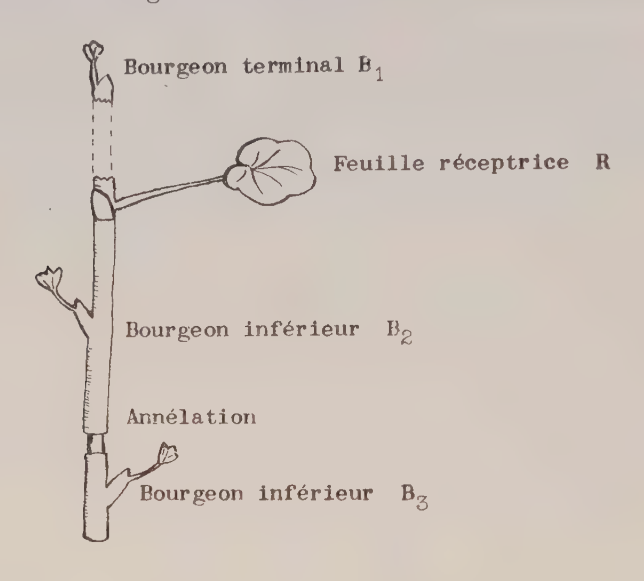
La méthode d'apport d'une substance au niveau foliaire régit les déplacements dans la plante et détermine la voie de transport comme nous l'avons vu dans le cas d'une circulation phosphorée [M. Penot (9)]. C'est dans cet esprit que l'aminotriazol (A. T. A.), grâce à sa grande facilité de détection due à l'apparition de feuilles chlorotiques, a été utilisé dans le but d'éprouver la voie de passage empruntée après que cette substance ait été offerte à une plante, par application foliaire.

Pour discriminer entre un transport libérien et un déplacement ligneux, nous avons pratiqué sur des pieds de Pelargonium des annélations de 1,5 cm détruisant la continuité libérienne. Chaque plante a été choisie de telle sorte qu'elle présente au moins deux bourgeons latéraux inférieurs à la

feuille réceptrice (R), suffisamment éloignés pour que la décortication annulaire soit possible entre les deux comme le montre la figure suivante. Chaque annélation a été ensuite enduite de vaseline dans le but d'éviter toute dessiccation locale.

Chaque pied a reçu, à la partie supérieure du limbe, une quantité limitée (0,23 ml) de solution d'A. T. A. à 5 % de façon à ne pas modifier l'état hydrique de la feuille.

Les résultats obtenus, relevés huit jours après l'apport, permettent de dire que tous les bourgeons situés au-dessus de l'annélation sont chloro-



tiques. En dessous de l'annélation il y a arrêt du transport (47 cas sur 48). Les témoins non annelés ont montré un transport général de l'A. T. A. dans toutes les parties de la plante. La circulation libérienne apparaît donc clairement. La mesure des distances RB_3 permet d'éliminer la critique d'une diminution de l'efficacité proportionnelle à l'éloignement du point d'apport puisque les distances moyennes RB_3 étaient respectivement de 10 cm pour les plantes annelées et de 12 cm pour les témoins. Ceci peut d'ailleurs se confirmer si l'on sait que sur dix pieds de la série annelée la distance B_1R était de 21 cm alors que la longueur moyenne RB_3 était de 9 cm.

Nous retiendrons donc, en conclusion, que le transport de l'A. T. A. à partir de la feuille R, est bidirectionnel et simultané, qu'il s'effectue sensiblement à la même vitesse (l'action de l'A. T. A. s'observant simultanément pour les différents bourgeons) et que la voie de transport est localisée au tissu libérien.

Un autre témoin a été fait en répétant l'annélation, mais en modifiant le mode d'apport : la solution à 5 % d'A. T. A. est absorbée par une languette découpée dans la feuille [méthode de Biddulph ([10])]. On n'observe dans ce cas aucun arrêt du transport par l'annélation. Ceci confirme le fait

déjà vu pour le phosphore [9] qu'un transport ligneux important a lieu dès que la feuille trempant dans la solution devient une source d'eau pour la plante. Ce transport ligneux, conséquence du mode d'expérimentation, peut évidemment ne pas être un phénomène physiologique naturel.

Ce point de vue permet d'envisager, dans les résultats de Hay et Thimann [11] avec le 2.4-DPA apporté par l'intermédiaire d'une languette foliaire trempant dans la solution, que les quantités trouvées dans le bois sont l'expression d'un transfert initial par le bois beaucoup plus que le résultat d'un mouvement latéral.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) MUZIK et coll., *Bot. Gaz.*, 116, 1954, p. 65.
(2) BRAGG, *Proc. East Sect. Nat. Weed Committee 9th Meeting*, 94, 1955.
(3) HAY, *Weeds*, 4, 1956, p. 218.
(4) JAWORSKI, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 272.
(5) CLOR et CRAFTS, *Plant Physiol.*, Suppl. 32, 1957, XIiii.
(6) WOODFORD et coll., *Ann. Rev. Pl. Physiol.*, 9, 1958, p. 311.
(7) A. S. CRAFTS, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 613.
(8) P. MASSINI, *Acta Bot. Neerl.*, 7, 1958, p. 524.
(9) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.
(10) O. BIDDULPH, *Amer. J. Bot.*, 28, 1941, p. 348.
(11) HAY et THIMANN, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 448.

(*Institut de Botanique de Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications de croissance de* Zinnia elegans *après traitement par l'acide gibberellique.* Note de M. **Antonin Tronchet**, Mme **Josette Tronchet** et M. **Jean-Pierre Perney**, présentée par M. Raoul Combes.

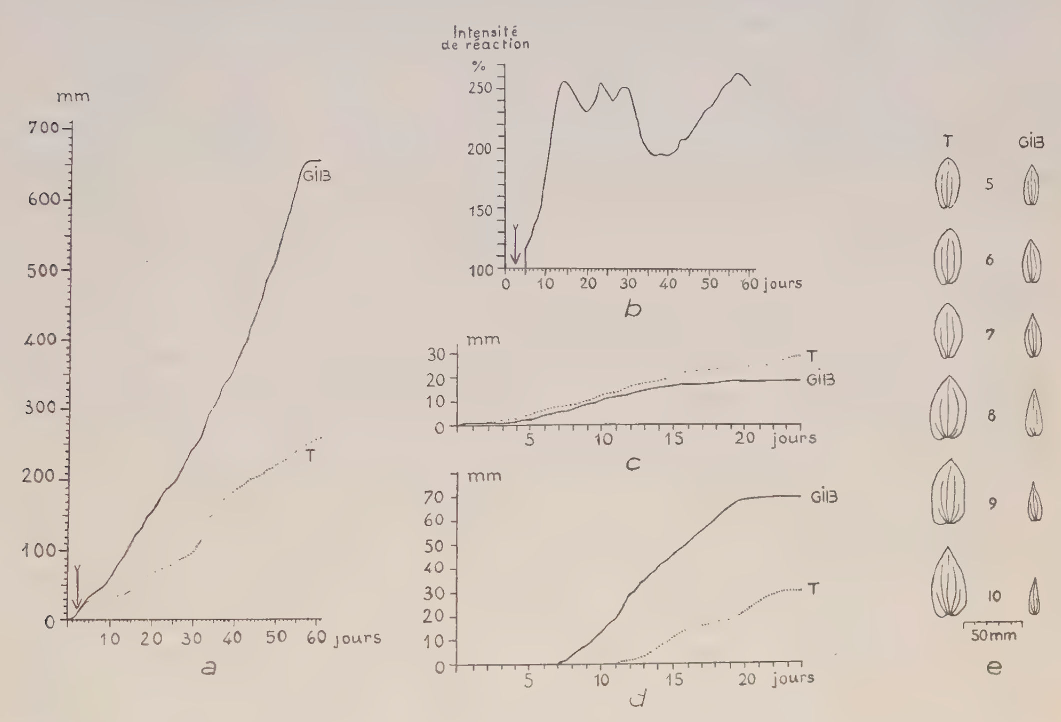
Modifications constatées : intensification considérable de l'allongement de la tige et diminution de son diamètre, élongation anticipée des entrenœuds, réduction des feuilles, retard de la lignification dans les entrenœuds en voie de croissance et doués de mouvements révolutifs.

Nous avons étudié, dans une Note précédente (1), les mouvements révolutifs que manifestent des plants de *Zinnia elegans* Jacq. (var. naine) ayant reçu quotidiennement une goutte de solution d'acide gibbérellique à 200.10^{-6} déposée sur la région apicale. Ces plants sont cultivés, ainsi que des sujets témoins, en conditions constantes de température ($24° \pm 1° C$) et de lumière (éclairement continu d'environ 2 000 lx par quatre tubes « Phytor »).

Les plants traités montrent un fort allongement de la tige qui excède 650 mm deux mois après le semis (au moment où apparaît le capitule) alors que les témoins ne mesurent que 250 mm environ et n'atteignent même au bout de trois mois (lorsque commence la floraison) que 400 mm en moyenne. Le graphique d'élongation globale de la tige des sujets traités (exemple GIB, *fig. a*) est une courbe sigmoïde à forte pente, ne présentant que de très faibles fluctuations, et dont les deux phases extrêmes sont très réduites. L'élongation est d'emblée très intense dès le 2e ou 3e jour après la première application d'acide gibbérellique (flèche, *fig. a*) et se maintient à un taux très élevé jusque vers le 60e jour où elle cesse brusquement. Les courbes d'élongation globale des tiges témoins (exemple T, *fig. a*) présentent une pente générale beaucoup plus faible due à un allongement beaucoup plus restreint des entrenœuds. Elles montrent, en outre, par suite de fluctuations prononcées de la croissance, une irrégularité très marquée qui les éloigne nettement de la forme sigmoïde typique. Ces fluctuations sont la raison principale des dépressions qui apparaissent dans la courbe de la figure *b* exprimant l'intensité de la réaction au traitement en fonction de l'âge de la plante. L'application journalière d'acide gibbérellique, tout en intensifiant l'élongation de près de 200 à plus de 250 %, paraît aussi la rendre plus régulière.

Un autre effet du traitement réside dans une diminution manifeste du retard de croissance que présente normalement chaque entrenœud par rapport à la paire de feuilles qui le termine supérieurement. L'allongement intercalaire d'un entrenœud quelconque ne démarre que plusieurs jours après que l'élongation des deux feuilles de la paire correspondante a elle-

même commencé. Il ne devient appréciable que lorsque le taux de croissance longitudinale de ces feuilles commence à diminuer. Dans le cas des témoins ce retard atteint 11 jours pour les entrenœuds 1 et 2 (*voir* T, *fig. d*); il en est de même pour des plants qui, dans un but de comparaison, ont été cultivés en serre. Or, on observe un raccourcissement considérable de ce retard dans le cas des plants « gibbérellinisés ». Il se réduit, par exemple, à 5 jours pour le premier entrenœud et à 7 jours



Zinnia elegans Jacq. var. *pumila*. Fig. *a* : Courbes d'élongation d'un plant traité (GIB) et d'un témoin (T). Fig. *b* : Taux de croissance d'un plant traité exprimés en pourcentage de ceux d'un plant témoin (la flèche en *a* et en *b* marque le moment du 1er traitement). Fig. *c* et *d* : Courbes d'élongation du 2e entre-nœud (*d*) et d'une feuille correspondante (*c*) pour un plant traité (GIB) et un témoin (T). Fig. *e* : Effets du traitement sur la forme des feuilles (les numéros indiquent l'ordre d'apparition des paires successives de feuilles épicotylées).

pour le deuxième (GIB, *fig. d*). Le taux de croissance longitudinale de chaque entrenœud est, en outre, beaucoup plus élevé pour les sujets traités que pour les témoins (*fig. d*). A l'inverse des entrenœuds, les feuilles ont une croissance plus lente et des dimensions définitives plus réduites chez les sujets traités (GIB, *fig. c*) que chez les témoins (T, *fig. c*). Cette réduction apparaît nettement dans la figure *e* où sont représentées comparativement les feuilles épicotylées des paires 5 à 10 pour un sujet témoin (T) et pour un plant ayant subi le traitement (GIB).

Un autre résultat de l'application d'acide gibbérellique consiste en une

forte réduction du diamètre de la tige et en un retard de la lignification dans les entrenœuds en voie de croissance et de nutation révolutive.

Ces diverses modifications accentuent la ressemblance des tiges de *Zinnia* « gibbérellinisées » avec les tiges normalement volubiles. Une différence importante cependant est le fait que les feuilles, quoique fortement réduites, s'étalent bientôt plus ou moins perpendiculairement à la tige, se distinguant ainsi des feuilles à « précurseur », étroitement appliquées contre l'axe, qui donnent son aspect particulier à la partie nutante ou « flagelle » des tiges volubiles typiques.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 389.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le galactoside des fleurs de Lupin* [Lupinus mutabilis, *Sweet*, *var.* cruckshanskii *Hook*, *hybride* ([1])]. Note de M. **Robert Bourdu**, présentée par M. Raoul Combes.

Les fleurs de Lupin renferment un galactoside dont les caractères l'apparentent au mélibiose. Sa présence caractérise une période de la vie de la fleur. Il n'apparaît qu'après la formation des mégaspores et disparaît dès la fécondation du pistil, c'est-à-dire bien avant que ne se synthétisent les galactosides des fruits.

La présence de galactose est fréquente dans les tissus des plantes de la famille des Papilionacées. Rarement à l'état libre, il s'y rencontre sous la forme de molécules osidiques plus ou moins polymérisées. Dans le genre *Lupinus*, en particulier, le raffinose, le stachyose et divers galactanes s'accumulent dans les graines et dans les gousses mûres ou non.

Quand on étudie, comme nous venons de le faire, la nature des glucides contenus dans les inflorescences de Lupin, on décèle la présence d'un gluco-galactoside diholoside. Ce corps peut être une étape dans la voie synthétique qui conduit aux saccharo-galactosides (raffinose, stachyose) dont on connaît l'existence dans les fruits de la plante ou, au contraire, un glucide spécifique et strictement contemporain des fleurs. Dans le premier cas, on pourrait le considérer, soit comme le terme manquant d'une série régulière, soit comme le point de départ de la polymérisation galactosidique qui, des fleurs aux fruits, suivrait un accroissement parallèle à l'évolution morphologique. Il resterait à éclaircir le passage d'un gluco-galactose à un saccharo-galactose, phénomène jusqu'ici considéré comme l'inverse du processus d'hydrolyse et inhabituel dans le métabolisme végétal. Cette hypothèse ne peut être retenue que dans la mesure où le gluco-galactoside demeure dans les fleurs jusqu'à la réalisation des fruits et à la synthèse du raffinose et du stachyose qui s'y trouvent.

Dans le deuxième cas, l'étude attentive de la grappe de Lupin et l'évolution du stock glucidique en fonction de la vie de la fleur doivent nous permettre de voir apparaître, puis disparaître, le galactoside à des moments privilégiés du développement floral. La disparition du galactoside doit être alors indépendante de l'apparition du raffinose et du stachyose dans l'ovaire ou dans le jeune fruit. La recherche de la nature du galactoside et de ses variations va nous imposer le choix entre ces deux hypothèses.

Après épuisement des grappes entières de Lupin par l'alcool éthylique (80°) ou par l'eau, on peut mettre en évidence, dans les extraits purifiés, du fructose, du glucose et du saccharose. L'analyse fait apparaître un quatrième glucide soluble, fortement dextrogyre ($+110° < [\alpha]_D^{20°} < +130°$) et résistant à l'hydrolyse faible par les acides étendus (HCl, 0,05 N, 15 mn à 100°) et à l'invertase. L'étude chromatographique sur papier localise ce corps entre le saccharose et le raffinose. Son R_f dans le mélange :

alcool butylique, acide acétique et eau (4/1/5) est de 0,08; on peut le comparer à celui des divers glucides suivants calculé dans les mêmes conditions : saccharose, 0,15; maltose, 0,11; saccharose-fructose, 0,10; lactose, 0,09; mélibiose, 0,08 et raffinose, 0,05. Enfin l'hydrolyse forte nous le fait apparaître comme constitué de glucose et de galactose en quantités égales. La formation d'acide mucique par oxydation nitrique confirme les renseignements chromatographiques.

Ce galactoside, par conséquent très voisin du mélibiose, s'en rapproche encore par un certain nombre d'autres caractères tels que son pouvoir réducteur (environ 65 % de celui du glucose) et la solubilité, la forme cristalline et le point de fusion de l'osazone qui en dérive (soluble dans l'eau chaude, cristallisable à froid en petits oursins à branches nombreuses, courtes et flexueuses, *p* F 178-180°). Une étude plus complète de la structure de ce corps serait indispensable pour affirmer qu'il s'agit effectivement du mélibiose duquel nous ne pouvons ici que le rapprocher.

État de la fleur.	Concentrations pour 100 g frais (g).	Concentrations pour 100 g secs (g).	Quantités de galactoside par fleur (µg).	Galactoside pour 100 de sucres solubles.
Poids frais : 0,030 g. Longueur : 11 mm. Corolle fermée incolore. Grains de pollen formés début de méïose dans le sac embryonnaire.	0	0	0	0
Poids frais : 0,039 g. Longueur : 13 mm. Corolle fermée, coloration très pâle. Mégasporogénèse terminée.	0,24 ± 0,03	1,6 ± 0,3	94 ± 11	16,2
Poids frais : 0,052 g. Longueur : 17 mm. Corolle fermée, bien colorée. Allongement rapide des étamines.	0,12 ± 0,02	0,9 ± 0,2	63 ± 10	11,0
Poids frais : 0,075 g. Longueur : 18 mm. Déhiscence des étamines les plus grandes.	0,19 ± 0,03	1,5 ± 0,3	142 ± 22	16,3
Poids frais : 0,094 g. Longueur : 21 mm. Ouverture de la corolle par le redressement de l'étendard. Nombreux grains de pollen sur le stigmate.	0,04 ± 0,01	0,3 ± 0,1	38 ± 9	2,0
Poids frais : 0,096 g. Longueur : 25 mm. Les étamines sont sèches. Développement du pistil en gousse.	0	0	0	0

Il ne nous a pas été permis, jusqu'à présent, d'isoler ce glucide en quantité suffisante, ni de le purifier d'une manière satisfaisante, étant donnée sa très faible concentration dans les tissus des fleurs.

De fait, si, au lieu de traiter des grappes entières, on dissèque celles-ci afin d'analyser les fleurs à des stades variables de leur développement, on constate que le galactoside ne se forme qu'après une certaine mise en place des structures florales et disparaît dès l'ouverture de la corolle, c'est-à-dire lors de la déhiscence des anthères et de la pollinisation. En outre, le galactoside ne représente jamais plus de 16 % environ des sucres solubles totaux.

Le tableau ci-dessus indique les concentrations du galactoside et ses quantités absolues contenues dans une fleur considérée à des stades successifs de son développement. Les résultats exprimés ont été calculés à partir de dosages effectués sur 30 à 50 fleurs dans chaque cas.

Ce tableau montre clairement que le galactoside considéré est bien contemporain de la fleur et qu'il ne s'y trouve que durant une courte période de la vie de celle-ci.

(1) On n'a pu nous préciser l'origine génétique de cet hybride et c'est sous cette dénomination que ce Lupin ornemental est commercialisé.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influences stimulatrices capables de s'opposer à une dominance apicale chez* Cicer arietinum *L.* Note de Mme **Éliane Hugon**, présentée par M. Raoul Combes.

La kinétine, l'adénine et des vitamines très diverses sont capables de diminuer l'intensité des corrélations entre bourgeons cotylédonaires chez *Cicer arietinum* L. La stimulation, qui s'oppose à l'inhibition émanant de l'apex dominant, ne peut donc être attribuée à une substance chimique définie et manque totalement de spécificité.

On admet que le degré d'inhibition d'un bourgeon dépend de l'interaction entre deux facteurs (1) : un facteur inhibiteur agissant par présence (auxine ou inhibiteur spécifique) et un facteur stimulateur capable de s'opposer au précédent, mais dont la carence rend l'inhibition plus facile. Dans une publication récente, M. Wickson et K. V. Thimann (2) admettent cette conception et concluent à une spécificité du stimulateur comparable à celle de l'inhibiteur qui, pour eux, ne saurait être que l'auxine. Ils réussissent à lever une inhibition auxinique par des concentrations comparables de kinétine et de gibbérelline, mais, pour des raisons statistiques, concluent que seule la première de ces substances s'oppose physiologiquement à l'inhibition. Cette conception est en opposition avec certains de nos résultats (3). En effet, en cultivant des pois chiches aseptiquement *in vitro* sur un milieu gélosé renfermant de la thiamine à la concentration de 1 mg/l, nous avons réussi à affaiblir très fortement les préséances entre bourgeons : après décapitation de l'épicotyle et ablation des cotylédons, la proportion des plantes à rameaux cotylédonaires subégaux est considérablement augmentée sous l'influence de la thiamine par rapport à des témoins poussant sur un milieu minéral sucré. Par suite, on peut dire que le nombre des cas où une pousse exerce sa dominance sur l'autre est significativement diminué (4). La thiamine aurait donc le même effet que la kinétine dans les expériences de M. Wickson et K. V. Thimann, ce qui conduit à douter de la spécificité du facteur stimulateur.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recherché en utilisant les mêmes techniques de culture et d'opération que précédemment (3) si d'autres substances étaient capables de s'opposer à l'inhibition exercée par un apex de *Cicer arietinum* L. Nous avons ainsi pu observer que (tableau I) :

1° La kinétine à des concentrations faibles de 0,01 à 0,1 mg/l levait aussi bien que la thiamine la dominance apicale. L'effet observé par K. W. Thimann se retrouve donc chez le Pois chiche et l'on peut souligner qu'il s'exerce non contre une auxine synthétique ajoutée dans le milieu, mais contre la substance naturelle sécrétée par l'apex dominant.

2° Le même effet s'observe aussi avec l'adénine, mais à des concentrations dix fois plus élevées. Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux de Skoog et ses collaborateurs qui, avant de découvrir l'effet de la kinétine sur les néoformations de bourgeons, ont montré que l'adénine à des doses plus fortes conduit au même résultat [5].

3° De même, des vitamines autres que la thiamine et très différentes de cette dernière par la structure chimique de leur molécule sont capables d'exercer une action semblable. Ce sont : le pantothénate de calcium, l'acide nicotinique, l'acide para-aminobenzoïque dont l'action est très voisine à des doses optimales de 5 à 10 mg/l et la biotine qui agit à des concentrations beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,05 mg/l.

Tableau I.

Substances capables de s'opposer à la dominance apicale chez Cicer arietinum *L. cultivé* in vitro *à l'obscurité.*

Milieu de culture.	Nombre de plantules cultivées.	Nombre de plantules à pousses subégales.	Longueur moyenne (mm) des pousses dominantes.	Longueur moyenne (mm) des pousses dominées.
White pur (*)	20	0	36,7	5,6
White + S (**)	25	6	60,5	18,0
White + S + biotine 0,05 mg/l	24	11	64,4	36,6
White + S	25	7	50,1	17,2
White + S + acide nicotinique 5 mg/l	22	10	44,2	23,8
White + S	25	6	33,8	14,5
White + S + pantothénate de Ca 5 mg/l	40	16	37,7	23,7
White + S	30	7	53,9	27,8
White + S + acide para-aminobenzoïque 5 mg/l	33	14	37,5	24,1
White + S + kinétine 0,01 mg/l	39	15	44,5	28,4
White + S	30	6	45,1	13,6
White + S + adénine 0,5 mg/l	35	11	46,5	22,2

(*) Le comportement de ces témoins est constant dans toutes les expériences.
(**) S, saccharose 20 g/l.

La concentration optimale de ces substances varie d'ailleurs quelque peu d'une série d'expériences à l'autre par suite vraisemblablement d'une sensibilité différente des plantes. Cette sensibilité est bien connue de tous ceux qui dosent les auxines au moyen de tests faisant intervenir des coléoptiles ou des segments de tiges. Cet ensemble de résultats permet deux conclusions :

a. Il est possible de s'opposer à l'action de l'inhibiteur naturel d'un bourgeon dominant de pois chiche en utilisant des substances chimiques très diverses. Il est donc difficile d'admettre une spécificité de cette stimulation.

b. Par la suite, il faudra néanmoins rechercher si des substances aussi variées peuvent exercer leur effet par l'intermédiaire d'un facteur commun, donc spécifique, ou s'il suffit d'une stimulation générale du métabolisme quelle qu'en soit l'origine, pour s'opposer à une dominance apicale.

(1) P. Champagnat, *Rev. de Cyt. et Biol. végét.*, 15, 1954, p. 1-51.
(2) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum* 11, 1958, p. 62.
(3) E. Hugon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 339-341.
(4) P. Champagnat et M. Dalzon, *Rev. de Cytol. et Biol. végét.*, 19, 1958, p. 373.
(5) F. Skoog et C. Tsui, *Plant Growt Substances*, Univ. Wisconsin Press, Madison, 1151, p. 262; F. Skoog et C. O. Miller, *Symp. of the Soc. Exp. Biol.*, 11, 1956, p. 116.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance de* Rhizopus nigricans *Ehr. et de* Nectria galligena *cultivés avec ou sans auxine et synthèse de quelques acides organiques et aminés.* Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

Il a déjà été établi que lorsque l'acide indol-β-acétique provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena*, la synthèse de plusieurs acides organiques est fortement diminuée. Chez *Rh. nigricans*, des doses supérieures de ce corps, mais non inhibitrices de la croissance sont sans effet sur la synthèse et la libération de nombreux acides organiques et aminés.

Nous savons que la croissance linéaire [1] et pondérale [2] de *N. galligena* est inhibée par l'acide indol-β-acétique (A. I. A.). Celle de *Rh. nigricans* reste inchangée même en présence de doses plus considérables de ce corps [3] ou d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique [4].

D'autre part, il a été démontré [5] que chaque fois qu'on provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena* par A. I. A., la synthèse des acides organiques par ce champignon diminue fortement et de telle sorte qu'avec les techniques employées, plusieurs d'entre eux ne sont plus décelables. Sans présumer des mécanismes mis en cause, il ne sera seulement retenu que l'étroite corrélation entre inhibition de croissance par A. I. A. et blocage plus ou moins poussé de la formation de certains acides organiques dont quelques-uns font partie du cycle tricarboxylique. Mais pour mieux circonscrire la portée exacte des données analytiques déjà réunies, et celles que je me propose de recueillir sur ce sujet, il m'a paru utile de voir ce qui se produit lorsque A. I. A. est fourni à un organisme dont la croissance reste inchangée en présence de doses élevées d'auxine, en l'occurrence *Rh. nigricans.*

Rh. nigricans a donc été cultivé sur milieu de Bach non gélosé avec ou sans A. I. A. (50 à 500 mg/l). Lorsque les cultures étaient âgées de 8 jours, les extraits alcooliques des mycéliums, et les filtrats des milieux de culture préalablement stérilisés à 100°, étaient séparés sur colonnes échangeurs d'ions (Dowex 1 et 50). Les éluats recueillis pour chacune des fractions étaient analysés par chromatographie de partage sur papier. Enfin, les poids secs des mycéliums étaient déterminés lors de l'arrêt de l'expérimentation.

Dans le tableau ci-après est consignée la partie des résultats concernant les filaments de *Rh. nigricans* et pour mémoire, ceux se rapportant à *N. galligena.*

Certains des acides organiques trouvés dans les cultures témoins de *Rh. nigricans* sont les mêmes que ceux rencontrés dans les cultures témoins de *N. galligena.* Pour *Rh. nigricans*, beaucoup d'entre eux avaient déjà été signalés [6], [7], [8]. Cependant, il nous a été possible d'en déceler

d'autres tels que les acides glutarique, citramalique, glycérique, quinique. Nous voyons aussi qu'à l'opposé de ce qui se passe chez *N. galligena*, l'apport exogène d'A. I. A. n'a pas bloqué chez *Rh. nigricans* les synthèses des acides malique, citrique, fumarique, succinique, lactique et glycolique; en outre, celles des acides glutarique, citramalique, glycérique et quinique que je viens de mentionner chez le deuxième organisme n'ont subi elles aussi, aucun changement.

Croissance pondérale (moyenne de 10 cultures) et teneur en acides organiques des filaments de Rh. nigricans (R. N.) *et* N. galligena (N. G.).

A.I.A. (mg/l).	0.		50.		100.	500.
Organismes...	N.G.	R.N.	N.G.	R.N.	R.N.	R.N.
Croissance (% par rapport au témoin)...	100.	100.	36.	111.	100,9.	96,1.
Teneur en acides organiques :						
Malique.....	+++	++++	o traces	++++	++++	++++
Citrique.....	+++	++++	o traces	++++	++++	++++
Fumarique...	++	+++	o	+++	++	+++
Succinique...	++	+++	o	+++	++	+++
Lactique.....	traces	+	o	+	+	+
Glycolique...	traces	+	o	+	[illegible]	+
Glutarique...	o	++	o	++	++	++
Citramalique.	o	+	o	+	+	+
Glycérique...	o	traces	o	traces	traces	traces
Quinique....	o	traces	o	traces	traces	traces

De plus, chez *Rh. nigricans*, la teneur en acides organiques des filtrats reste la même qu'il s'agisse de culture ayant poussé avec ou sans A.I.A. Il faut seulement remarquer que pour toutes les séries, les filtrats renferment des quantités supérieures de chacun des acides organiques en question par rapport à celles contenues dans les mycéliums.

Je n'insisterai pas pour le moment sur la synthèse des substances aminées par *Rh. nigricans*. J'indiquerai seulement que le taux des acides glutamique, pipécolique, d'alanine, sérine, glycocolle, thréonine, valine, leucines, lysine, arginine, histidine, β-alanine, proline, tyrosine et des asparagine et glutamine trouvés dans ses filaments et libérés dans le milieu de culture n'est pas modifié par les doses de 50 à 500 mg/l d'A. I. A. Ces résultats sont moins nets dans le cas des acides aspartique et γ-aminobutyrique.

Enfin, contrairement à ce qui a été observé pour les acides organiques, on trouve ici plus de substances aminées dans les filaments que dans les filtrats.

Pour conclure, nous retiendrons de cette étude que :

— *Rh. nigricans* soumis à des doses d'A. I. A. variant entre 50 et 500 mg/l ne subit aucune variation de croissance, ni de modification dans

la synthèse de nombreux acides organiques et de la plupart des acides aminés;

— dans le cas de *N. galligena* les perturbations provoquées par l'A. I. A. dans la synthèse des acides organiques, sont concomitantes de son action inhibitrice sur la croissance; des doses de beaucoup supérieures mais sans action propre sur la croissance de *Rh. nigricans* restent sans effet appréciable sur le déroulement normal des processus de synthèse des mêmes acides organiques. Ceci permet d'attacher davantage d'intérêt à la corrélation déjà établie chez *N. galligena;*

— chez *Rh. nigricans*, est notée, en sus, la présence des acides glutarique, citramalique, glycérique et quinique.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 367.
(2) F. Nysterakis, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124.
(3) K. Umrath, *Protoplasma*, 33, 1939, p. 13-17.
(4) D. Culler, H. Wetser et E. D. Witman, *Food research*, 13, 1948, p. 482-490.
(5) S. Jerebzoff-Quintin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 727.
(6) Barron et Ghiretti, *Biochim. et Biophys.*, 12, 1953, p. 239-240.
(7) Bernauher, *Gärungschemisches Praktikum*, Springer, Berlin, 1939.
(8) Foster et coll., *Proceed. ac. of Sciences*, 35, 1949, p. 663-672 et articles antérieurs.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Aminoalcoyl-1 réserpines.* Note (*) de

MM. **André Buzas** et **Gilbert Régnier**, présentée par M. René Souèges.

Les auteurs ont synthétisé trois dérivés de la réserpine, substitués sur l'azote indolique par des restes aminoalcoylés. L'un de ces dérivés (I) montre une dissociation des effets hypotenseur et sédatif, ce dernier effet ayant pratiquement disparu.

Depuis quelques années, des tentatives ont été faites en vue de dissocier l'effet dépressif sur le système nerveux central de l'effet hypotenseur de la réserpine, soit en modifiant la structure de l'acide estérifiant la fonction alcool en position 18 ([1]), soit en modifiant la nature et la position du substituant de la réserpine dans le noyau A ([2]), ou en introduisant de nouveaux radicaux dans le noyau C ([3]). En 1954, Huebner ([4]) prépara des dérivés N-alcoylés de la réserpine; le dérivé N-méthylé provoque une inversion des effets de celle-ci.

Il nous sembla donc intéressant de tenter la préparation de dérivés N-alcoylaminoalcoylés de formule générale :

CH_3O— N N $(CH_2)_n$ X CH_3OOC— —$OCO—C_6H_2(OCH_3)_3$ OCH_3

avec
- (I) $n = 2$: $X = —N(C_2H_5)_2$
- (II) $n = 3$: $X = —N(CH_3)_2$
- (III) $n = 3$: $X = —N\langle\;\rangle NCH_2CH_2OH$

Nous avons employé la méthode suivante : condensation sur la réserpine en solution dans le dioxane d'une base chlorée [diéthylaminochloréthane (IV), diméthylamino-3 chloropropane (V)] ou [(benzyloxyéthyl-4' pipérazinyl)-3 chloropropane (VI)], en présence d'un agent de condensation alcalin approprié (hydrure de sodium ou naphtylsodium). Les autres agents de condensation alcalins ne conviennent pas, car nous avons constaté qu'ils donnaient des réactions secondaires importantes.

Afin de réduire au minimum la dégradation de la réserpine, nous avons opéré de manière à éviter à chaque instant un excès d'agent alcalin. Ainsi, en employant de l'hydrure de sodium insoluble dans le milieu réactionnel, nous avons obtenu (I) avec un rendement de 65 %. Cependant dans des conditions opératoires identiques et en présence d'iodure de potassium,

le rendement en dérivé (II) est médiocre, par suite de la moindre réactivité de l'atome d'halogène de (V). En opérant avec la base chlorée (VI), en présence de sodium pulvérisé et de naphtalène (naphtylsodium préparé *in situ*), nous avons isolé, non pas le dérivé benzylé attendu, mais le composé (III). Il semble qu'ici, le sodium en suspension fonctionne également comme agent débenzylant, car dans des synthèses analogues réalisées en utilisant du naphtylsodium nous n'avons pas observé de réaction analogue.

a. Diéthylaminoéthyl-1 réserpine (I). — Il est préférable d'introduire HNa peu à peu dans le mélange réactionnel et il est nécessaire que le dioxane contienne de 0,05 à 0,1 % d'eau, la condensation ne s'effectuant pas dans un milieu rigoureusement anhydre. Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant : Dans une solution de réserpine et de base (IV) (30 % d'excès) dans du dioxane à 0,05 % d'eau, on introduit par portions en 1 h, à l'ébullition, un excès équivalent de HNa finement divisé. Après 1 h de chauffage supplémentaire, le mélange est filtré, le solvant évaporé et le résidu est traité à l'éther pour éliminer la réserpine n'ayant pas réagi. Après filtration de l'éther, lavage à l'eau et évaporation de l'éther, on isole le composé (I) sous forme de dipicrate F 232° (acétone-éthanol, 1-1). Rdt 65 %.

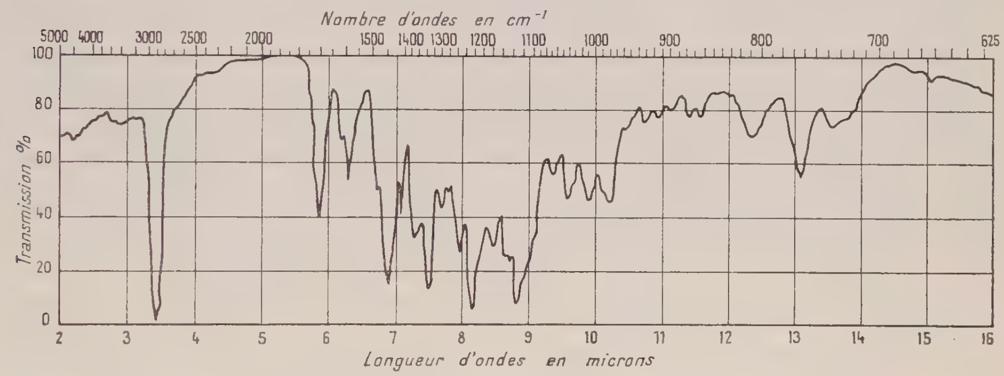


Fig. 1. — Diéthylaminoéthyl-1 réserpine (I) dans Nujol.

La base (I), amorphe, est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels, sauf le cyclohexane et l'éther de pétrole; elle est soluble dans les acides dilués.

Analyse du dipicrate $C_{51}H_{59}N_9O_{23}$, calculé %, C 52,52; H 5,10; O 31,56; N 10,81; trouvé %, C 52,48; H 5,10; O 31,37; N 10,57.

Pouvoir rotatoire de la base $[\alpha]_D^{17}$ — 121° ± 1° ($c = 2$ chloroforme).

b. (Diméthylamino-3' propyl)-1 réserpine (II). — Même mode opératoire que précédemment en opérant avec la base (V). Nous avons travaillé en présence de KI et avons porté la durée totale de chauffage à 4 h. Nous avons isolé le composé (II) sous forme de dipicrate F 252° (acétone-éthanol). Rdt 20 %.

La base (II) amorphe a les mêmes solubilités que le composé (I).

Analyse du dipicrate $C_{50}H_{57}N_9O_{23}$, calculé %, C 52,12; H 4,98; O 31,94; N 10,93; trouvé %, C 52,0; H 5,12; O 31,8; N 11,05.

Pouvoir rotatoire de la base (II) $[\alpha]_D^{25}$ — 114° ± 3° ($c = 0{,}52$ chloroforme).

c. *[(Hydroxyéthyl-4″ pipérazinyl)-3′ propyl]-1 réserpine* (III). — Une solution de réserpine dans le dioxane anhydre est ajoutée à une suspension de sodium pulvérisé (5 % d'excès) dans le tétrahydrofurane anhydre contenant du naphtalène (6 parties pour 1 partie de sodium). On ajoute ensuite la base (VI) (15 % d'excès) et chauffe 5 h à l'ébullition. On filtre, évapore le solvant et dissout le résidu dans le benzène; après lavage, extractions à l'acide acétique à 5 %, on isole la base brute (III) par neutralisation avec du carbonate de sodium. On purifie par cristallisations du dimaléate F_{inst} 140-145° (éthanol). Rdt 52 %.

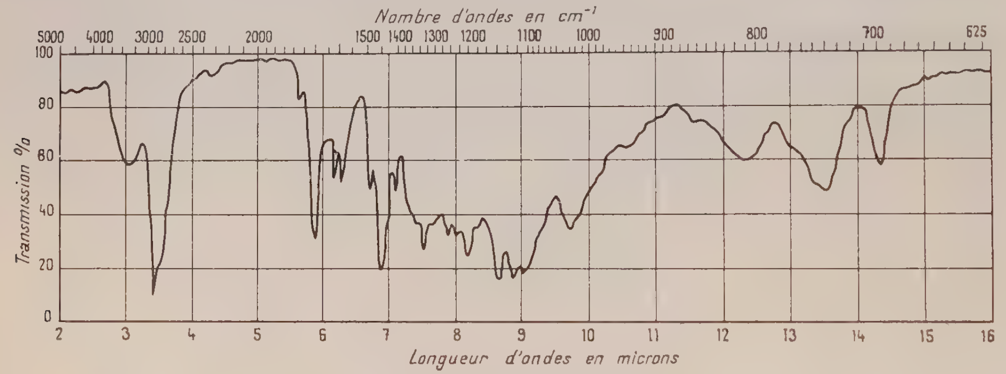


Fig. 2. — [(Hydroxyéthyl-4″ pipérazinyl)-3′ propyl]-1 réserpine (III) dans Nujol.

Contre toute attente, ce composé n'est pas le dérivé benzylé correspondant à la base (VI) mise en œuvre. Sa structure fut confirmée

1° *par l'analyse du dimaléate* $C_{50}H_{66}N_4O_{18}$, calculé %, C 59,40; H 6,58; O 28,49; N 5,54; trouvé %, C 59,30; H 6,31; O 28,31; N 5,44;

2° *par le spectre infrarouge de la base* (Nujol).

De ces trois dérivés, seul (I) n'a pas d'effet dépresseur sur le système nerveux central. Par contre, l'effet hypotenseur débute très rapidement contrairement à ce qu'on observe avec la réserpine. Sa durée est du même ordre qu'avec celle-ci.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) R. LUCAS, M. KUEHNE, N. GEGLOWSKI, R. DZIEMIAN et H. MAC PHILLAMY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1928.

(2) L. VELLUZ, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 15.

(3) L. VELLUZ, G. MULLER et A. ALLAIS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1746.

(4) C. HUEBNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5792.

MICROBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Interactions entre la simazine et la mycoflore du sol.* Note de M. **Jean Guillemat**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'apport dans le sol de doses même élevées de simazine ne trouble pas l'équilibre mycologique du sol. Il existe dans le sol des espèces fongiques capables de dégrader la simazine en utilisant l'azote de cette substance. Cette dégradation est favorisée par l'augmentation dans le milieu de la source carbonée.

Depuis quelques années, les triazines ont fait l'objet de nombreuses recherches sur leur action herbicide ([1]). Parmi les nombreuses substances de ce groupe, la *simazine* (2-chloro-4.6-bis-éthylamine-*s*-triazine) est la plus connue. Elle est déjà utilisée couramment comme herbicide sélectif dans les champs de maïs.

Deux problèmes inquiétaient les chercheurs et les utilisateurs :

1° La simazine se maintenant parfois dans le sol pendant plusieurs mois pouvait-elle détruire ou perturber l'équilibre biologique du sol traité ?

2° La rémanence du produit dans le sol étant variable, selon la nature physicochimique et chimique du sol traité, pouvait-on envisager l'existence de microorganismes capables de dégrader la simazine et les autres triazines en les utilisant dans leur métabolisme ?

Nous avons essayé d'apporter un peu de lumière à ces deux questions.

1° *Équilibre biologique.* — Seule la mycoflore a été étudiée dans notre laboratoire, l'aspect bactériologique ayant été abordé par notre collègue M. Pochon, de l'Institut Pasteur.

Des prélèvements furent effectués, 6 mois après le traitement, sur des parcelles expérimentales ayant reçu 6 kg de simazine à l'hectare. L'analyse mycologique de ce sol ne révéla aucune altération qualitative (nature des espèces) ou quantitative (fréquence de ces espèces).

A la suite de ces premières constatations, plusieurs types de sols furent étudiés en pots. Ces sols furent traités à raison de 6 kg de simazine à l'hectare. Des prélèvements à la sonde effectués quelques jours, 3 semaines, 6 semaines après le traitement, ont montré qu'il n'y avait aucune altération de la mycoflore du sol. Un essai dit « *doses toxiques* » fut entrepris afin de rechercher un « *seuil de nuisibilité* ». Cet essai fut réalisé sur le sol de Bretagne. Les traitements (exprimés en kilogrammes par hectare) furent comparés au témoin : 30, 60, 150 et 300 kg de simazine.

L'analyse de la mycoflore ne révéla encore *aucune modification sérieuse de l'équilibre mycologique du sol traité.*

2° *Souches dégradantes.* — Les constatations agronomiques avaient permis de souligner que les sols siliceux et humifères étaient ceux dont la rémanence était la plus brève. Les sols argileux, au contraire, sont capables d'accuser plus longtemps la rétention de la simazine. Bien entendu,

il y a une explication de nature physique, physicochimique et chimique et des études ont été effectuées pour démontrer ces diverses actions.

Cependant cette rémanence peut être de nature biologique. En d'autres termes : certains sols peuvent-ils posséder et favoriser le développement de microorganismes capables de dégrader la simazine ?

Des terres de sources très variées : terreaux, terres de forêt, terres de jardin, etc. furent examinées en vue de l'isolement de « souches dégradantes ». Deux stades sont à distinguer dans cette étude :

— L'isolement de souches capables de se développer dans un milieu de culture renfermant une dose élevée de simazine (2 ou 5 %);

— La recherche du moyen de dégradation de la molécule de simazine par le champignon retenu (utilisation du carbone ou de l'azote).

L'isolement nous montra qu'à dose forte la simazine est fongicide et que rares sont les espèces capables de se développer sur un milieu riche en simazine. C'est donc un milieu sélectif.

Les souches retenues furent ensuite étudiées sur Czapeck gélosé carencé en C ou en N avec ou sans apport de simazine.

Les constatations suivantes sont à retenir :

1° Pratiquement aucun développement n'était obtenu sur milieu dépourvu de carbone ou d'azote;

2° Le carbone de la simazine est rarement utilisable par les champignons;

3° Les champignons isolés sont capables d'utiliser l'azote de la simazine;

4° Cette utilisation est d'autant plus forte que la source de carbone utilisable est élevée dans le milieu.

Cette dernière constatation est particulièrement intéressante car elle explique le fait que dans les sols riches en matière organique et en humus les souches « dégradantes » peuvent pulluler et utiliser d'autant plus aisément la simazine que la source carbonée de ces sols est plus élevée. Nous voyons là encore une fois l'intérêt du rapport C/N.

Les souches les plus intéressantes sont :

V 1 *Fusarium oxysporum*;
V 3 *Penicillium cyclopium*;
V 16 *Fusarium avenaceum*;
V 28 *Penicillium lanoso-cœruleum*;
E 1 *Cylindrocarpon radicicola*;
A 50 *Stachybotrys* sp.

(¹) J. Guillemat et J. Montegut, *Ann. Epiph.*, n° 3, 1956, p. 471-540.

(*Laboratoire de Botanique, École Nationale d'Agriculture de Grignon.*)

ENTOMOLOGIE. — *La coaptation des pièces buccales de quelques Lépidoptères.* Note (*) de Mme **Monique Charlanes** et M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La trompe suceuse des papillons est presque exclusivement constituée par les galéas des maxilles démesurément allongées et transformées en un canal d'aspiration. Le fonctionnement de cet appareil buccal ne peut être assuré que par la coalescence étroite des galéas droite et gauche, qui sont creusées sur leur face interne de deux demi-gouttières dont la réunion constitue le canal alimentaire. L'union de ces demi-gouttières, par ailleurs très mobiles, est obtenue à l'aide de deux systèmes de coaptation s'étendant sur toute la longueur de la maxille et situés l'un sur la face dorsale de la gouttière : coaptation antérieure (c. a., *fig.* A), l'autre sur sa face ventrale : coaptation postérieure (c. p., *fig.* A).

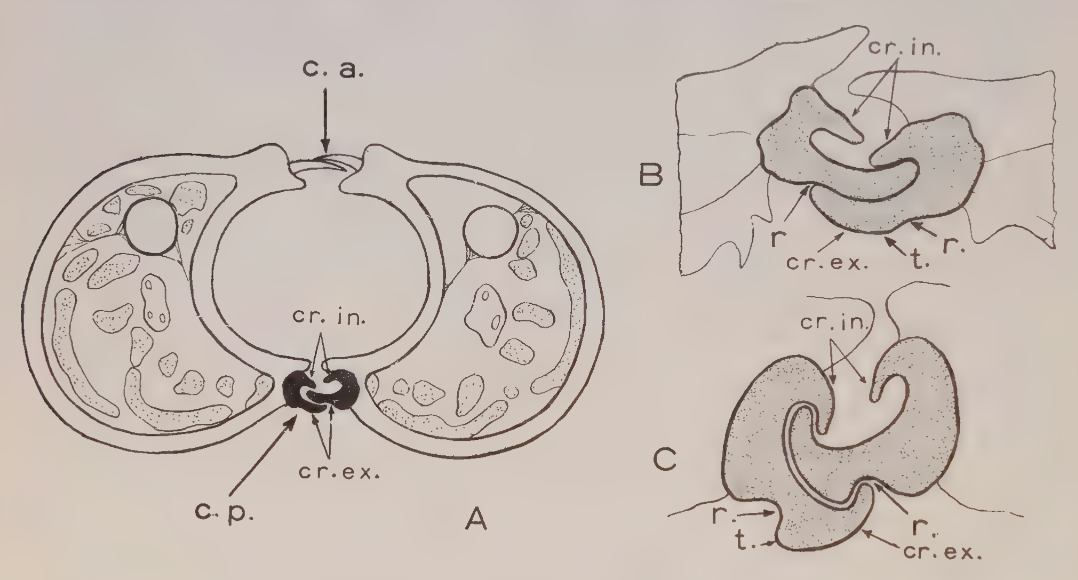
La coaptation antérieure (dorsale) n'offre que peu d'intérêt. Elle se borne généralement à une rangée de longues soies situées sur le bord antérieur de la gouttière maxillaire. Les soies des deux galéas se croisent et assurent ainsi l'étanchéité du canal mais ne semblent pas jouer un rôle important dans l'accrochage des deux maxilles. Dans les cas les plus évolués comme chez *Herse convolvuli* ou chez *Macroglossa stellatarum*, les soies sont aplaties et élargies. A ce moment, la fermeture du canal est assurée non plus par croisement, mais par superposition partielle des organes droit et gauche.

La coaptation postérieure au contraire joue un rôle capital dans le maintien de la coalescence des deux maxilles. D'après nos observations, cette coaptation est toujours formée d'une double rangée de crochets que nous appelons : *crochets internes* (cr. in.) et *crochets externes* (cr. ex.). Ces deux crochets sont toujours fortement sclérifiés et soudés à leur base, mais ils sont plus ou moins différenciés et leur assemblage est plus ou moins perfectionné selon les espèces.

Ainsi dans le cas le plus simple (*Cheimatobie*), le crochet externe est mince, aplati, sans différenciation; il est recourbé au-dessus du crochet interne qui a l'aspect d'une épine orientée obliquement vers l'extrémité apicale de la maxille. L'union des deux maxilles semble assurée surtout par l'enchevêtrement des crochets internes qui s'engrènent les uns dans les autres en alternant.

Dans d'autres cas, au contraire, le crochet externe se creuse dans sa partie extérieure d'une rainure (*r*) au fond de laquelle viendra butter la pointe du crochet externe de l'autre maxille, assurant ainsi une union plus précise des deux organes. Mais l'accrochage des deux pièces est plus ou moins robuste selon les espèces. Ainsi, chez la Vanesse (*fig.* B), la rainure (*r*) est faiblement marquée et les deux appareils semblent pouvoir se dissocier

aisément. Au contraire, chez le Sphinx du liseron (*Herse convolvuli*, *fig.* C) cette rainure a pris une importance telle qu'elle entraîne l'apparition d'un talon (*t*) très marqué qui transforme toute la partie supérieure de l'appareil en une tête élargie qui épouse très exactement la forme de la cavité interne de l'autre maxille. Dans cette espèce, les deux crochets (interne et externe) sont soudés en un appareil unique extrêmement précis qui permet une coaptation presque parfaite avec l'organe correspondant de l'autre mâchoire.



A, coupe transversale d'une trompe de Piéride;
B, coaptation postérieure de *Vanessa atalanta* (coupe);
C, coaptation postérieure de *Herse convolvuli* (coupe).

Mais dans tous les cas et quelle que soit la précision mécanique du système de coalescence des deux organes, il faut remarquer :

1° que les deux pièces de la coaptation sont toujours symétriques et donc théoriquement interchangeables;

2° qu'une partie seulement du système est fonctionnel. Nous ne pouvons cependant préciser si l'anatomie générale du canal alimentaire (parfois pourvu de bourrelets internes) permet indifféremment les deux modes d'accrochage. Ce problème fera l'objet de publications ultérieures de l'une d'entre nous qui étudiera, en outre, l'évolution de ces systèmes de coaptation chez les différentes espèces de Lépidoptères qu'elle a pu observer.

(*) Séance du 8 février 1960.

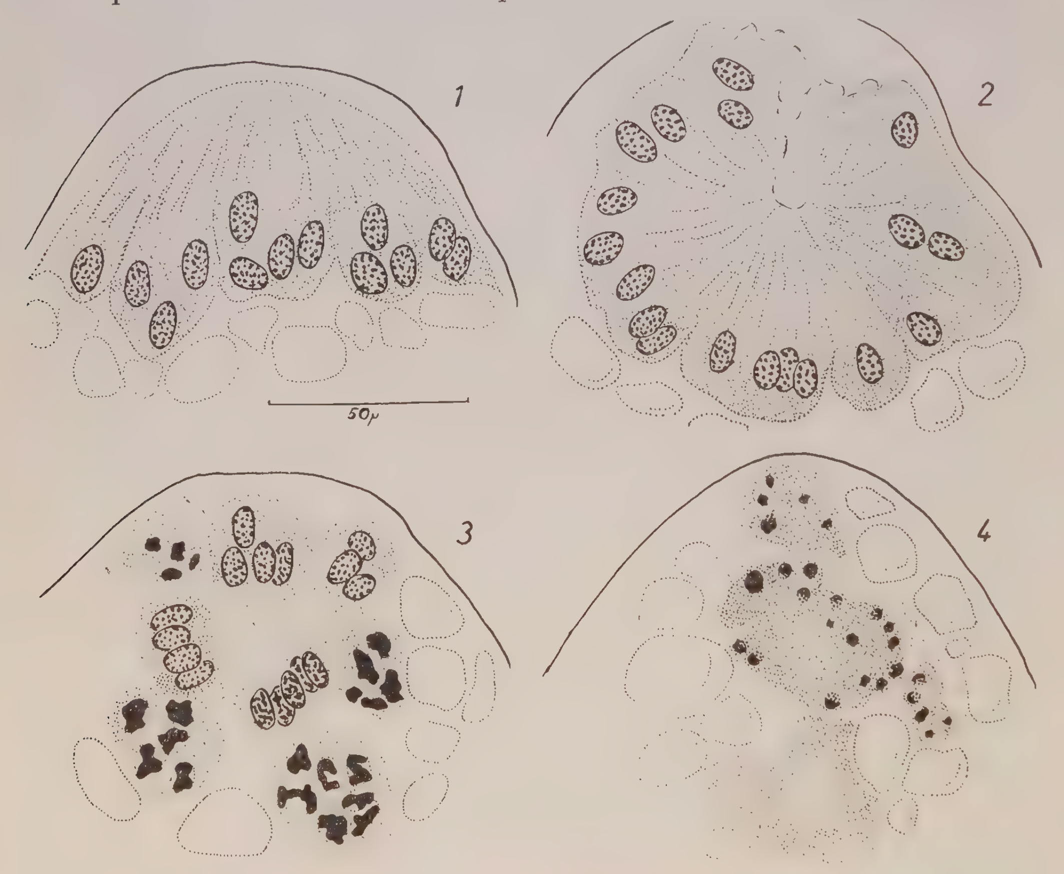
EMBRYOLOGIE. — *Sur l'existence et l'évolution du corps dorsal secondaire dans l'ontogenèse de* Caudothrips buffai *Karny* (Thysanoptera tubulifera). Note (*) de M. **Alexandre Bournier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement embryonnaire des Thysanoptères n'a été étudié que par V. N. Oulianine qui a publié, en russe, le résultat de ses recherches (1874). Depuis cette date, seul Reijne (1926) s'est occupé de l'embryologie des Thysanoptères, uniquement pour examiner la formation des pièces buccales. Oulianine s'est borné à observer l'évolution des embryons en profitant de la transparence du chorion des œufs de *Thrips physapus* L. Cette technique, qui paraît actuellement bien rudimentaire, lui a cependant permis de donner les grandes lignes de l'embryologie des Thysanoptères. J'ai pensé qu'il serait intéressant d'appliquer à ce sujet nos méthodes modernes d'investigation, afin de contrôler les résultats obtenus par Oulianine et de préciser de nombreux points de détail. Parmi ceux-ci l'un des plus remarquables est sans doute l'évolution du corps dorsal secondaire.

En fin de diapause, au stade de catatrepsis, l'embryon dont la partie céphalique se trouve proche du pôle postérieur de l'œuf, va opérer un renversement qui amènera celle-ci au pôle antérieur. C'est alors que se produit la fusion de l'amnios et de la séreuse au niveau de la tête. Au cours de la catatrepsis, tandis que la partie céphalique de l'embryon se dirige vers le pôle antérieur, les cellules qui constituaient la séreuse se groupent à ce pôle, formant une véritable calotte. Ce phénomène est très facile à observer par transparence sur des œufs entiers. Il n'avait pas échappé à Oulianine, qui le décrit et l'interprète comme un « épaississement de l'amnios ». Des coupes sagittales, effectuées dans des œufs parvenus à ce stade, montrent (*fig.* 1) que les cellules de la séreuse qui étaient très aplaties se sont rassemblées, juxtaposées et ont acquis une forme grossièrement cylindrique. Leurs noyaux qui étaient lenticulaires deviennent à peu près sphériques et occupent la partie inférieure de la calotte formant un véritable plancher. On a nettement en effet l'impression qu'après la fusion amnios-séreuse au niveau de la partie céphalique et la déchirure des deux enveloppes, c'est une contraction de la séreuse qui provoque la catatrepsis. Les cellules de cette séreuse se rassemblent au pôle antérieur pour donner le corps dorsal secondaire.

La surface plane sur laquelle étaient groupés les noyaux devient de plus en plus concave et ceux-ci se trouvent disposés suivant une sphère (*fig.* 2). Le cytoplasme des cellules devient alors volumineux et l'examen microscopique donne nettement l'impression d'une masse glandulaire dont le centre paraît occupé par des sécrétions. Une ouverture persiste un certain temps, en face du chorion, puis elle s'obture. Le réseau chromatique des noyaux, qui était régulier et d'une densité normale, va s'épaissir et se contracter, tandis que leur volume diminue peu à peu (*fig.* 3). Ce phéno-

mène n'intéresse pas à la fois tous les noyaux du corps dorsal. Ceux-ci paraissent, en effet, groupés par acini. Les noyaux d'un même acinus ont une évolution simultanée; plus leur dégénérescence s'accentue et plus ils paraissent se détacher de la sphère que constitue le corps dorsal. Enfin, ces noyaux finissent par perdre leur colorabilité à la fuchsine basique et l'ensemble du corps dorsal se dissocie et disparaît dans la masse vitelline (*fig.* 4).



Quel est le rôle de ce corps dorsal secondaire dans le mécanisme de l'ontogenèse ? Il est actuellement difficile de le dire. Deux hypothèses semblent plausibles. On peut le considérer comme une glande dont la sécrétion aurait un effet sur la fermeture dorsale de l'embryon en fin de catatrepsis. Il est aussi possible qu'il ne constitue qu'un processus de destruction de la séreuse dont la contraction — nécessaire au retour de l'embryon dans sa position définitive — a groupé au pôle antérieur la totalité des cellules de cette membrane. Quoiqu'il en soit on peut cependant remarquer que, comme la plupart des autres Paranéoptères, les Thysanoptères ont : 1° un embryon qui, au cours de la blastocinèse, est complètement immergé dans le vitellus; 2° un corps dorsal secondaire. Ces faits apportent une confirmation supplémentaire à l'opinion la plus communément admise actuellement et selon laquelle les Thysanoptères se situent près des Rhynchotes.

(*) Séance du 8 février 1960.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du pancréas embryonnaire sur la formation du glycogène hépatique chez le Poulet étudiée par la méthode des parabioses* in vitro. Note de Mme **Françoise Dieterlen-Lièvre**, présentée par M. Robert Courrier.

Du foie embryonnaire de 6 jours explanté en culture organotypique forme du glycogène; s'il est associé à des fragments des lobes dorsal ou ventral du pancréas d'un ambryon de 14 jours, l'accumulation de glycogène n'est pas modifiée. Par contre, la formation de glycogène est inhibée par la présence en culture d'un fragment du lobe splénique du pancréas riche en cellules. A sécrétrices de glucagon.

Les données concernant l'établissement des fonctions hormonales chez l'embryon d'Oiseau sont rares; jusqu'à présent ce phénomène a été étudié à l'aide de critères morphologiques : l'apparition des granulations α et β qu'on sait caractéristiques respectivement de l'élaboration de glucagon et d'insuline. La date même de l'apparition de ces granulations est sujette à controverse (1), (2), (3). Seules des méthodes expérimentales sont susceptibles de répondre à la question suivante : les îlots de Langerhans élaborent-ils leurs hormones au cours de la vie embryonnaire ? Nous avons choisi l'explantation du pancréas *in vitro* par la méthode de culture organotypique de Wolff et Haffen (4), afin de voir si la sécrétion existe au stade de l'explantation, et si elle se poursuit *in vitro*.

Comme test de l'activité insulaire nous avons pris la réaction d'un autre organe embryonnaire associé au pancréas *in vitro*. En effet, deux organes explantés côte à côte sur un même milieu se soudent intimement et des interactions peuvent avoir lieu; on les favorise en mêlant des fragments des deux organes en une mosaïque. Le foie se présente comme l'organe réacteur idéal puisque les deux hormones pancréatiques ont des effets puissants sur l'accumulation du glycogène : le glucagon provoque la destruction du glycogène, l'insuline en favorise la genèse. Or l'anatomie particulière du pancréas chez le Poulet se prête à la séparation des deux facteurs; le lobe splénique ou « queue » du pancréas est particulièrement riche en cellules A élaboratrices de glucagon; chez l'embryon le tissu exocrine se développe tardivement et la région splénique du pancréas forme un grand massif insulaire A pratiquement pur, facile à reconnaître macroscopiquement. Les deux autres lobes ou « tête » du pancréas sont formés jusqu'à 15 jours de tubules primitifs et d'îlots à cellules B. Nous associons donc à des fragments de foie, soit le lobe splénique entier ou en fragments, soit des fragments des lobes ventral ou dorsal.

1. *Évolution du foie seul en culture.* — Une centaine d'explants de foie seul prélevés sur des embryons de 4 à 8 jours ont été cultivés sur le milieu standard de Wolff et Haffen. Au terme de la culture les explants sont fixés au liquide de Gendre, coupés à 5 μ et colorés par la technique de

Hotchkiss-Mac Manus. Quel que soit l'âge de l'explantation, du glycogène se forme dans les explants en quantités croissantes dans des délais de culture allant de 24 h à 3 jours. Néanmoins après 4 à 5 jours de culture le glycogène disparaît des explants. Cette fuite du glycogène est assez irrégulière dans les différentes séries expérimentales. Il semble que le phénomène soit plus rapide lorsque les explants sont prélevés à un stade plus âgé. On obtient les résultats les plus réguliers et l'accumulation de glycogène la plus abondante après l'explantation de foie de 6 jours suivie d'une culture de 3 jours. Ce sont donc les temps adoptés pour les associations. Il faut remarquer qu'à 6 jours le foie embryonnaire ne contient pas encore de glycogène.

2. *Comportement des associations.* — Le protocole des associations est le suivant : chaque foie d'embryon de 6 jours donne des fragments qui sont répartis en trois explants; le premier est associé au lobe splénique du pancréas; le deuxième est associé à des fragments de la tête du pancréas; le troisième reste isolé. 30 explants ont été réalisés.

Les résultats exposés ici ne concernent que la mise en évidence d'une sécrétion pancréatique au cours de la vie embryonnaire; le pancréas est explanté à un stade aussi tardif que possible. A partir du 15e jour de l'incubation le parenchyme exocrine commence à se différencier, les premiers grains de zymogène apparaissent. Dès lors les explants s'autolysent. Les fragments pancréatiques ont donc été prélevés sur des embryons de 14 jours.

Les résultats sont extrêmement nets. Dans le foie associé à la tête du pancréas, le glycogène se présente en gouttelettes serrées ou en flaques habituellement distribuées de manière homogène sur toute la surface de l'explant hépatique; aucune différence constante ne peut être mise en évidence entre le foie de ces explants et le foie isolé. Comme il y a fréquemment des variations dans l'accumulation du glycogène dans le foie explanté seul, le foie associé à la tête du pancréas constitue un deuxième témoin. Un contraste intense ressort de la comparaison de ces deux types de témoins avec les fragments hépatiques associés à la queue du pancréas : le parenchyme hépatique est sain, mais entièrement vide de glycogène. On y observe souvent des macrophages qui se colorent faiblement au Hotchkiss-Mac Manus. Cette absence complète de glycogène dans le foie associé au lobe insulaire du pancréas est un phénomène absolument constant. L'inhibition de la formation du glycogène se manifeste dès 24 h de culture et se maintient par la suite.

On peut donc conclure que le pancréas de l'embryon de Poulet, qui se montre capable d'inhiber totalement la formation de glycogène hépatique *in vitro*, contient du glucagon au moment de l'explantation. Les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer que les cellules insulaires continuent à élaborer l'hormone *in vitro*; le produit déjà formé est peut-être seulement

libéré en culture. Jusqu'à présent aucune activité des cellules B n'a pu être mise en évidence. Ces résultats sont en bon accord avec les données anatomiques et physiologiques qui démontrent l'importance du glucagon chez les Oiseaux granivores. La poursuite des explantations *in vitro* nous permettra de mettre en évidence à partir de quel stade embryonnaire les cellules A forment du glucagon.

(1) M. F. VILLAMIL, *Rev. Soc. Argent. Biol.*, 18, 1942, p. 416-429.
(2) F. LIÈVRE, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 61-80.
(3) F. LIÈVRE, *Annales d'Endocrinologie*, 18, 1957, p. 592-597.
(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale, Collège de France, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude chronaximétrique et électroglottographique du vibrato de la voix chantée.* Note de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La fréquence du vibrato d'un sujet est inversement proportionnelle à la chronaxie de son nerf récurrent. La méthode électroglottographique de Fabre montre que chaque maximum du vibrato d'intensité coïncide avec un raidissement léger des cordes vocales, qui traduit un accroissement du tonus de la musculature glottique.

1. Le vibrato de la voix est une modulation de basse fréquence (de 5 à 8 par seconde) qui apparaît uniquement dans l'émission de voyelles tenues d'une intensité suffisante, et qui atteint à la fois l'intensité et la hauteur. La modulation de l'intensité et celle de la hauteur sont toujours de même fréquence pour un sujet donné, mais, d'après Eugène Roudakov, ne sont pas toujours « en phase ». Leurs amplitudes respectives varient aussi d'un sujet à l'autre.

2. Nous avons étudié ces deux vibratos sur des chanteurs des deux sexes de la Réunion des Théâtres Lyriques Nationaux, dans des conditions physiologiques excluant toute fatigue vocale. La fréquence commune N_v de ces deux vibratos est, dans de telles conditions, inversement proportionnelle à la chronaxie récurrentielle C du sujet, celle-ci étant mesurée, selon la méthode de Christian Chenay [1], [2], au point moteur du muscle sterno-cléido-mastoïdien. Si C est évalué en millisecondes, la fréquence du vibrato s'exprime de façon satisfaisante par la relation

$$N_v = \frac{6,25}{10\,C}.$$

Pour un baryton central, de chronaxie récurrentielle égale à 0,100 ms, cette fréquence moyenne est de 6,25. Elle s'élève à 7,80 pour un ténor et s'abaisse à 5,00 pour une basse.

3. La méthode électroglottographique de Philippe Fabre [3], [4] a permis d'étudier avec précision comment se modifie le comportement phonatoire de la glotte en fonction du vibrato d'intensité. Nous avons opéré systématiquement sur la voyelle A, légèrement sombrée, émise sur Si 2 (244) pour les hommes en registre monophasé, et sur Si 3 (448) pour les femmes en registre biphasé.

Il a été mis en évidence que chaque maximum d'intensité coïncide avec une modification du comportement glottique caractérisée par : *a*. une diminution de l'amplitude de l'ouverture glottique; *b*. un allongement de la durée de la phase d'écartement; *c*. une diminution de la durée de la phase de retour à l'accolement; *d*. un allongement de la durée de la phase de contact. Il s'ensuit [5] qu'un maximum d'intensité coïncide avec un raidissement de chaque corde vocale.

Nous en concluons que le vibrato d'intensité est provoqué par une modulation de basse fréquence des rythmes de contraction *du* ou *de l'un des* systèmes de fibrilles musculaires assurant le tonus d'accolement des cordes vocales en position phonatoire soutenue.

4. Cette constatation expérimentale ne peut manquer d'être rapprochée des suivantes : *a*. L'électromyographie des cordes vocales *in vivo* pendant la phonation a révélé à certains auteurs, dont Faaborg-Andersen [6], l'existence d'une composante tonique de l'ordre de 30 c/s en moyenne. *b*. Pratiquée par Portmann et ses collaborateurs [7], la même méthode (mais très différemment appliquée) a montré l'existence d'une composante clonique homorythmique à la fréquence de la voix, susceptible d'atteindre 270 à 320 cycles environ [8] en premier registre.

Il en résulte que la musculature des cordes vocales présenterait *trois* systèmes de fibres, dont les excitabilités seraient *grosso modo* comme les nombres 45, 5 et 1, valeurs qui coïncident remarquablement avec les résultats de Georges Bourguignon [9]. Le système *rapide* assurerait les ouvertures rythmées de la glotte, c'est-à-dire la fixation de la hauteur de la voix. Le système *intermédiaire* assurerait le tonus des accolements glottiques ordinaires. Le système *lent* renforcerait le précédent dans les accolements fermes et soutenus, en lui imposant la composante de basse fréquence qui provoque le vibrato d'intensité.

5. Le vibrato de fréquence, dont l'amplitude dépasse rarement 6 % de la fréquence porteuse, échappe aux investigations stroboscopiques et électrographiques.

Relativement à sa genèse, nous formulerons l'hypothèse suivante : l'accélération légère de la fréquence proviendrait d'une réduction légère du temps de latence normal séparant, d'une part, l'arrivée d'un influx moteur à la plaque motrice musculaire, et, d'autre part, le départ de la contraction de la fibre musculaire. Cette réduction pourrait provenir d'une modification appropriée des processus enzymatiques à la jonction nerf-muscle. Cette modification des processus enzymatiques pourrait elle-même être réglée par l'arrivée d'influx neuro-végétatifs de basse fréquence, ce qui pourrait expliquer l'identité de fréquence des deux vibratos.

6. L'intervention d'un contrôle par « feed-back » auditif en vue d'expliquer le vibrato, invoquée récemment [10], ne paraît pas conciliable avec le fait que, sous assourdissement, le vibrato apparaît identiquement, et se trouve même renforcé.

Par contre, le fait que le vibrato se trouve : *a*. supprimé par la cocaïnisation des thyro-aryténoïdiens internes [11]; *b*. diminué en amplitude déjà par la seule cocaïnisation de la muqueuse pharyngée; *c*. diminué en amplitude par l'emploi pharmacodynamique de drogues tranquillisantes, renforce l'hypothèse exposée ci-dessus d'une genèse neuro-musculaire tonique à participation neuro-végétative et réticulaire.

([1]) R. Husson et C. Chenay, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1077.
([2]) R. Husson, *Bull. Acad. Nat. Médec.*, nos 1-2, 1955, p. 25.
([3]) Ph. Fabre, *Bull. Acad. Nat. Médec.*, nos 3-4, 1957, p. 66.
([4]) Ph. Fabre, *Ann. d'Oto-Laryng.*, nos 10-11, 1958, p. 767.
([5]) R. Husson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.
([6]) K. Faaborg-Andersen, *Acta Physiologica Scandinavica*, 41, Supplementum 140, Copenhague, 1957.
([7]) G. Portmann, R. Humbert, J.-L. Robin, P. Laget et J. Vannier, *C. R. Soc. Biol.*, nos 19-20, 1955, p. 1783.
([8]) R. Husson, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 325.
([9]) G. Bourguignon, *Elektromedizin*, 1, no 3, 1956, p. 57 et 1, no 4, 1956, p. 91.
([10]) J. A. Deutsch et J. K. Clarkson, *Nature* (Grande-Bretagne), 183, no 4655, 1959, p. 167.
([11]) R. Husson, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 999.

BIOLOGIE. — *Rôle d'un signal acoustique de verrat dans le comportement réactionnel de la truie en œstrus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Signoret, François du Mesnil du Buisson** et **René-Guy Busnel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les modifications du comportement de la truie pendant l'œstrus, l'élément le plus caractéristique est certainement le réflexe d'immobilisation : une pression exercée sur le dos de l'animal provoque une immobilité complète, la queue relevée, le rein voussé et les oreilles dressées de façon particulière; si l'observateur s'asseoit sur le dos de la truie, ou la pousse en avant, non seulement elle ne se dérobe pas, mais elle résiste activement à cette poussée. Cette réaction, bien connue des éleveurs, est un signe certain de l'œstrus.

Cependant, chez un grand nombre de truies, reconnues en chaleur par le verrat, cette réaction ne peut être obtenue comme le montre l'expérience suivante.

On a utilisé de jeunes truies, de race Large White, pesant environ 120 kg, n'ayant jamais porté et dont les chaleurs sont détectées matin et soir par un verrat boute-en-train. Elles ont été éprouvées suivant la méthode décrite plus haut, soit dans leur case, au milieu d'autres femelles (1er essai), soit isolées (2e essai).

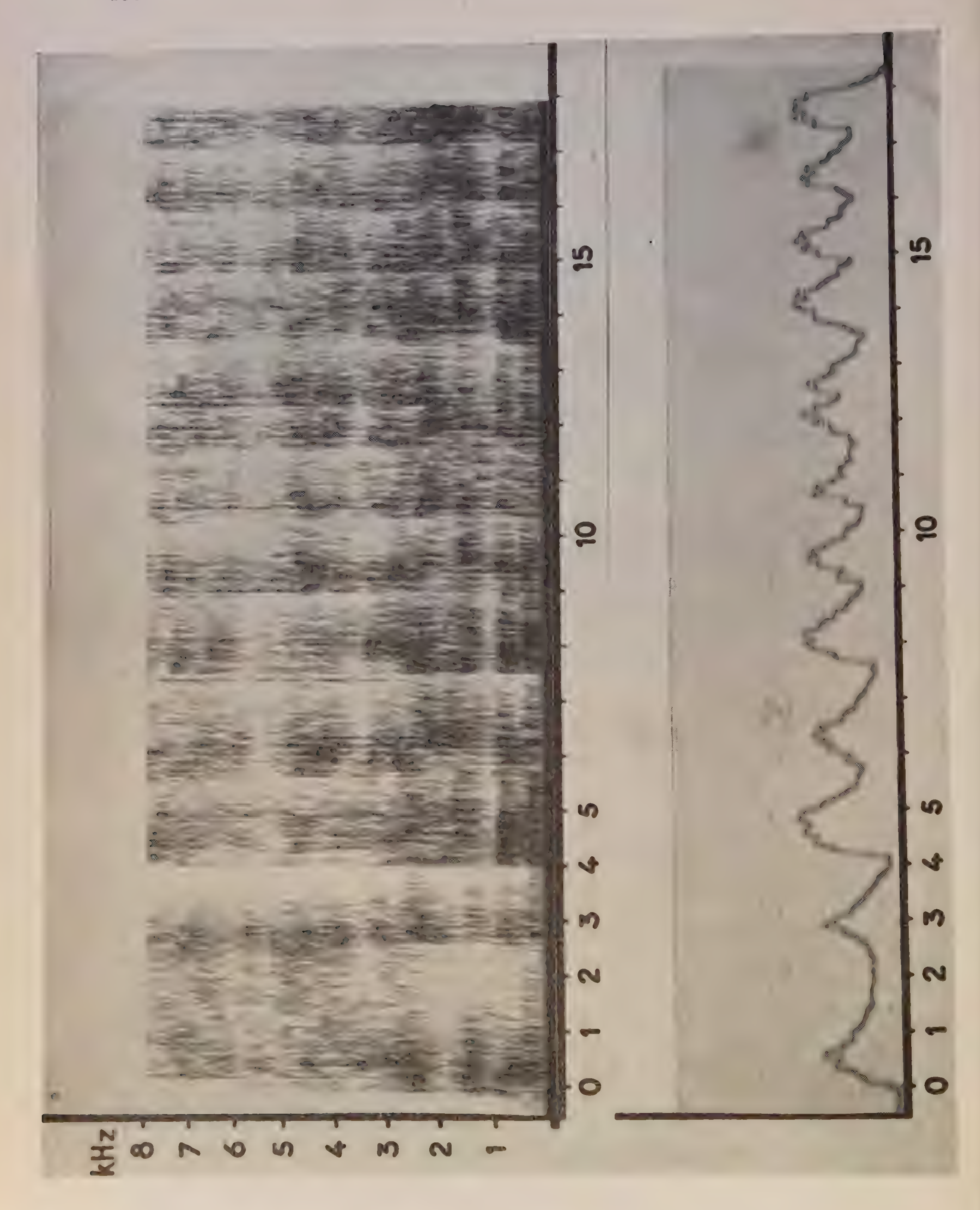
Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Conditions de l'essai.	Nombre total d'animaux d'expérience.	Nombre de truies présentant la réaction.	% des résultats positifs.
1° Truies éprouvées en présence d'autres femelles...........	418	175	42,68 (*)
2° Truies éprouvées isolées......	148	68	45,94 (*)
3° Truies éprouvées isolées pendant l'émission de cris de verrat...	159	139	71,28

(*) Différence non significative ($X^2 = 0,467$, 1 degré de liberté pour $P = 0,05$, $X^2 = 3,84$).

Ainsi, moins de 50 % des truies réagissent dans ces conditions; cependant la présence du verrat entraîne toujours l'immobilité de la truie en chaleur : il existe donc des stimulus émis par le verrat et déclenchant l'apparition du réflexe d'immobilité. Or, en présence d'une femelle en œstrus, principalement lorsque celle-ci se dérobe ou qu'il ne peut l'atteindre, le verrat émet une série de grognements caractéristiques, ayant valeur de « chant de cour ». Il est constitué de sons brefs, de basse fréquence se succédant sur un rythme rapide et régulier (6 à 8 par seconde) d'une intensité de 85 à 95 dB à 1 m; des séquences de 2 à 15 ou 20 sons sont séparés par quelques grognements lorsque l'animal reprend son souffle.

L'enregistrement magnétique de ce signal a été diffusé par haut-parleur


kHz
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
10
15

EXPLICATION DE LA FIGURE.

En haut : Sonogramme du signal sonore de verrat correspondant au « chant de cour ». En abscisse : le temps en 0,1 s; en ordonnée : fréquence en kilohertz.

En bas : En ordonnée : variations des niveaux sonores en fonction du temps (abscisse) permettant la mesure du rythme du même signal.

à des truies placées dans les mêmes conditions que lors du deuxième essai; les résultats sont inclus dans le tableau (3e essai). Par comparaison avec ceux obtenus au cours du deuxième essai sans émission sonore, la différence est hautement significative ($X^2 = 23,75$ pour 1 degré de liberté $P = 0,01$, $X^2 = 6,64$).

Donc, si l'immobilité de l'animal en œstrus peut être obtenue par le stimulus kinesthésique seul, le signal sonore émis par le mâle — qui déclenche parfois une phonotaxie positive — entraîne une facilitation du déclenchement de ce réflexe. Celui-ci n'est probablement que l'inhibition de la réaction habituelle de fuite.

Ainsi le signal sonore du verrat permet d'augmenter de 25 % environ la proportion de truies réagissant au test d'immobilité pendant l'œstrus. Il est vraisemblable que, dans ce comportement, d'autres signaux soient également efficaces puisque le quart des animaux en œstrus n'a pas réagi au seul signal acoustique.

(*) Séance du 8 février 1960.

(*Station de Recherches de Physiologie animale et Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — « *Fertilisines* » *et fécondation* in vitro *de l'œuf de lapine.* Note (*) de MM. **Charles Thibault** et **Louis Dauzier** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours des recherches que nous avons poursuivies sur la fécondation *in vitro* de l'œuf des Mammifères nous n'avons jamais obtenu qu'un faible pourcentage moyen de fécondation et des variations importantes des résultats d'une expérience à une autre [Dauzier et Thibault [2]]. L'essai I du tableau confirme cette conclusion et précise les valeurs obtenues pour les expériences témoins de celles que nous allons rapporter.

L'étude en coupe sériées, de tous les œufs, nous montrait également qu'en dépit du dépôt au voisinage des ovocytes, dans les tubes de culture, d'un nombre considérablement plus élevé de spermatozoïdes qu'il n'en arrive naturellement dans les trompes, on n'en trouvait que très peu contre ou dans la membrane pellucide et l'on n'observait pratiquement jamais de spermatozoïde surnuméraire dans l'espace périvitellin.

Or, dans la fécondation naturelle, les moyennes, obtenues à partir de 107 œufs examinés dans des délais comparables c'est-à-dire 3 à 6 h après la fécondation, s'élèvent respectivement à 9 et 12 spermatozoïdes (essai II).

Par ailleurs, nous avions observé une proportion plus importante de fécondation si l'on inséminait des ovocytes, préalablement mis en culture depuis quelques minutes, plutôt que des ovocytes placés très rapidement, après perfusion, au contact des spermatozoïdes déjà introduits dans le tube de culture [Dauzier et Thibault, 1956 [3]].

Plus récemment nous avions également constaté que la proportion d'œufs fécondés s'élevait encore si l'on conservait les ovocytes *in vitro* dans le liquide de Locke, pendant 2 à 4 h, avant de les inséminer (essai III).

Il en était de même pour les ovocytes prélevés seulement 4 à 5 h après l'ovulation (essai IV).

Ceci nous a conduit à penser que l'ovocyte pouvait émettre une substance analogue à une fertilisine qui, sans agglutiner les spermatozoïdes, exercerait sur eux soit un effet de répulsion, soit un effet d'immobilisation.

Pour vérifier cette hypothèse au cours de 39 essais nous avons soumis 150 ovocytes provenant de 27 lapines à des lavages successifs dans du liquide de Locke pendant 2 h, soit dans un verre de montre avec agitation manuelle intermittente, soit par rotation discontinue des tubes contenant ces ovocytes. Après ces lavages, les ovules étaient placés dans les tubes de culture et inséminés dans les conditions habituelles (essai V).

Le tableau montre que 70 % des ovocytes possèdent, 5 à 6 h après l'insémination, des pronuclei; en outre, 8 % ont un ou plusieurs spermatozoïdes présents sous la membrane pellucide sans qu'il n'y ait eu péné-

tration cytoplasmique. Dans les œufs fécondés, on dénombre environ 20 spermatozoïdes sur ou dans la pellucide et 6 sous la pellucide. Enfin notons que nous avons obtenu trois œufs dispermiques ce qui est normal avec des ovocytes âgés de 4 à 6 h au moment de la fécondation mais que nous n'avions jamais obtenu *in vitro* dans les conditions précédentes.

Essais.	Nombre de Lapines.	Lapines fécondées (%).	Nombre d'ovocytes.	Ovocytes fécondés. Nombre.	Ovocytes fécondés. %.	Ovocytes pénétrés.	Ovocytes pénétrés + fécondés. Nombre.	Ovocytes pénétrés + fécondés. %.	Nombre moyen de spermatozoïdes dans pellucide.	Nombre moyen de spermatozoïdes sous pellucide.
I.....	132	32	922	121	13,1	41	162	17,6	rares	≠0
II....	17	100	128	115	90,0	5	120	94,0	9	12
III....	12	75	105	33	32,0	–	–	–	–	–
IV....	18	55	93	19	20,5	8	27	29,0	–	–
V....	27 (39)	97	150	104	70,0	13	117	78,0	20	6
VI...	11	73	91	28	30,0	11	40	44,0	–	–

Compte tenu de l'élimination nécessaire par l'ovocyte d'une substance spermo-répulsive, pourquoi *in vivo* la fécondation se produit-elle assez rapidement après l'ovulation ? Une expérience semble nous l'indiquer.

A des ovocytes on ajoute non le perfusat des cornes d'une lapine abattue 12 h après accouplement, mais le fluide utérin contenant les spermatozoïdes, prélevé *in vivo* sous anesthésie et placé immédiatement au voisinage des ovocytes. Dans ces conditions, on obtient 30 % d'œufs fécondés (essai VI).

Il existerait donc une substance dans le tractus génital femelle, susceptible de neutraliser la substance spermo-répulsive libérée par l'ovocyte. Cette substance semble disparaître en l'absence d'oxygène.

L'analyse complète de nos expériences sera publiée prochainement (4).

(*) Séance du 8 février 1960.
(1) Avec la collaboration technique de Mmes Gérard et Goussopoulos.
(2) L. Dauzier et C. Thibault, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2655.
(3) L. Dauzier et C. Thibault, *IIId Int. Cong. Anim. Reprod.*, Cambridge, 1956.
(4) L. Dauzier et C. Thibault, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1960 (sous presse).

(*Station de recherches de Physiologie animale I. N. R. A.,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Aspects de la molécule de ferritine et d'apoferritine au microscope électronique.* Note (*) de M. **Marcel Bessis** et Mme **Janine Breton-Gorius**, transmise par M. Albert Policard.

L'examen au microscope électronique par les méthodes d'ombrage au carbone et de « coloration négative », montre un aspect polygonal du contour de la protéine. Les multiples aspects donnés par le complexe ferrugineux, montrent que celui-ci est réparti en six masses, probablement disposées au sommet d'un octaèdre.

En 1954, Farrant ([7]), examinant au microscope électronique, de la ferritine préparée par voie chimique, observa que le complexe ferrugineux était disposé dans un carré de 55 Å environ de côté. La partie protéique ne se voit pas par les techniques habituellement utilisées; les méthodes d'ombrage au chrome ou à l'or permettent de situer seulement les contours de la molécule. Elles ont montré que le diamètre réel était d'environ 100 Å. D'autres techniques d'apparition récente donnent une bien meilleure résolution et permettent de définir le contour de la molécule.

1. Contour de la molécule. — *a. Coloration négative.* — Elle a été décrite par Brenner et Horne ([5]). Elle consiste à pulvériser, sur les grilles porte-objet, les molécules préalablement mises en solution dans un liquide opaque aux électrons (acide phosphotungstique). Cette technique montre bien les molécules protéiques [Valentine ([11]), Richter ([10])]. Toutefois,

Explication des figures.

Fig. 1 (G × 450 000) :

A. Apoferritine dans l'acide phosphotungstique. Dans les deux molécules qui sont encerclées, on peut voir les contours polygonaux de l'apoferritine. Noter en outre, qu'à la place du complexe ferrugineux, on observe une zone grise probablement remplie d'acide phosphotungstique.

B. Mélange apoferritine et ferritine dans l'acide phosphotungstique.

A gauche, on distingue très bien, dans la particule encerclée, la forme hexagonale de la molécule. A l'intérieur, les six masses du complexe ferrugineux sont orientées de manière telle qu'elles donnent l'aspect de deux petits bâtonnets (cf. *fig.* 4). Le contact avec l'acide phosphotungstique ayant été très court, les molécules d'apoferritine sont ici visibles sous forme de particules entièrement claires.

A droite, le complexe ferrugineux donne un aspect en quatre points (cf. *fig.* 4).

C. *A gauche* et *à droite*, mélange d'apoferritine et de ferritine dans l'éthylène diamine tétracétate de sodium et d'uranyle.

Remarquer la différence d'aspect entre la ferritine avec son corps central noir et l'apoferritine tout à fait claire.

A gauche, noter la netteté des contours. Le complexe ferrugineux est visible sous forme de quatre masses noires.

A droite, dans la molécule encerclée, le complexe est sous la forme d'une croix (cf. *fig.* 4).

Fig. 2. — Vue d'ensemble d'une préparation de ferritine ombrée dans deux directions opposées par du carbone. (G × 450 000.) On voit bien les contours polygonaux des plages grises entourant chaque molécule de ferritine.

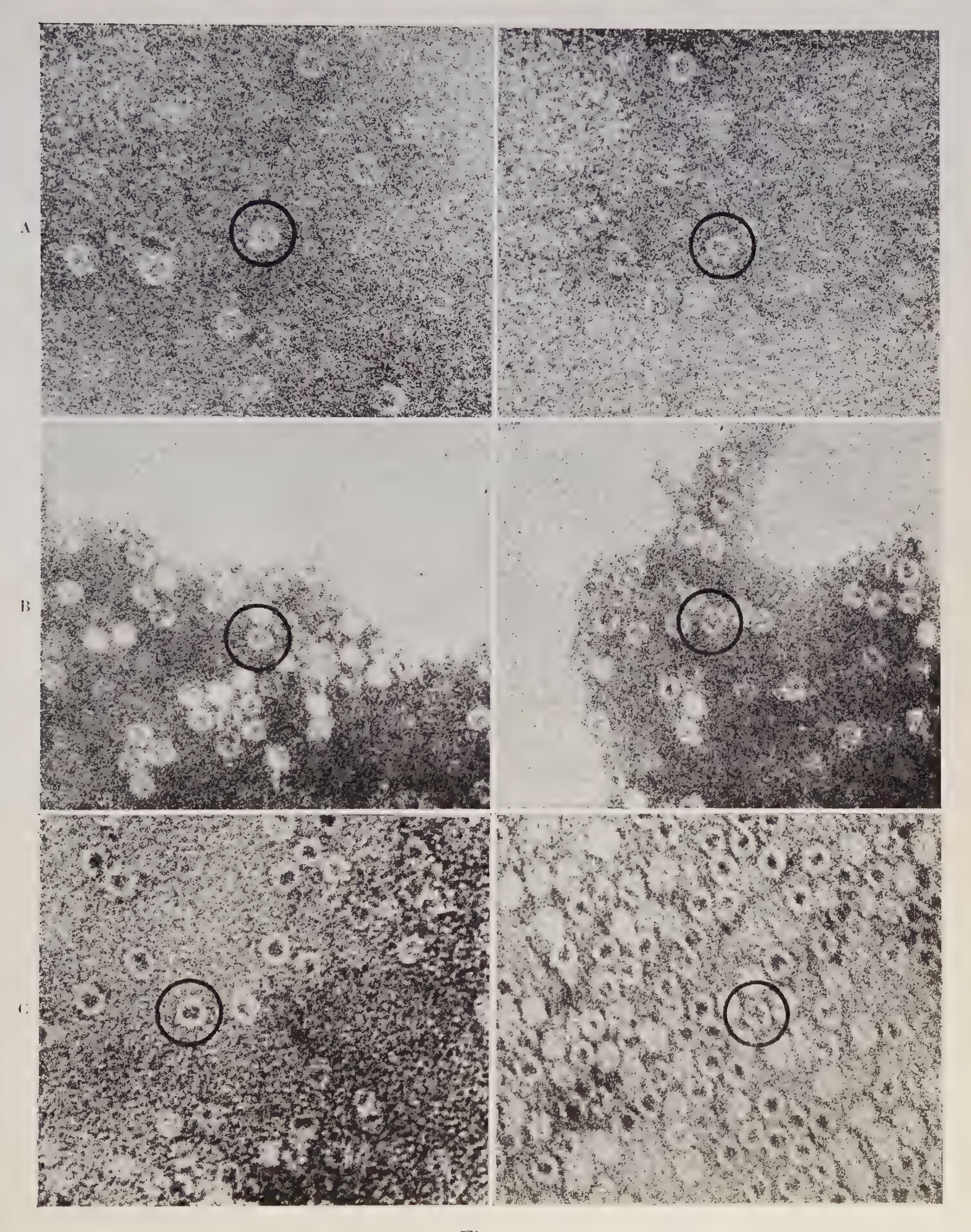


Fig. 1.



Fig. 2.

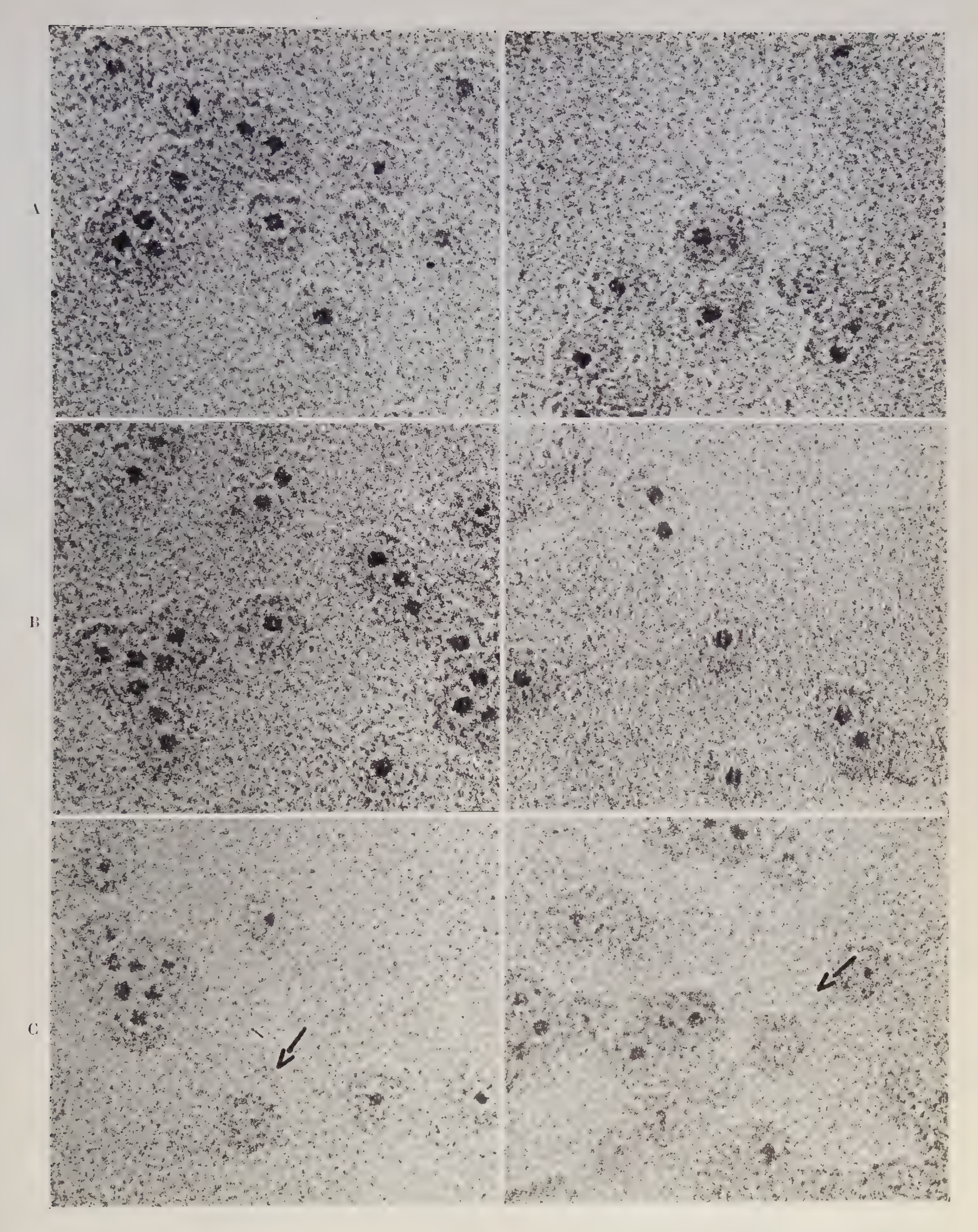


Fig. 3.

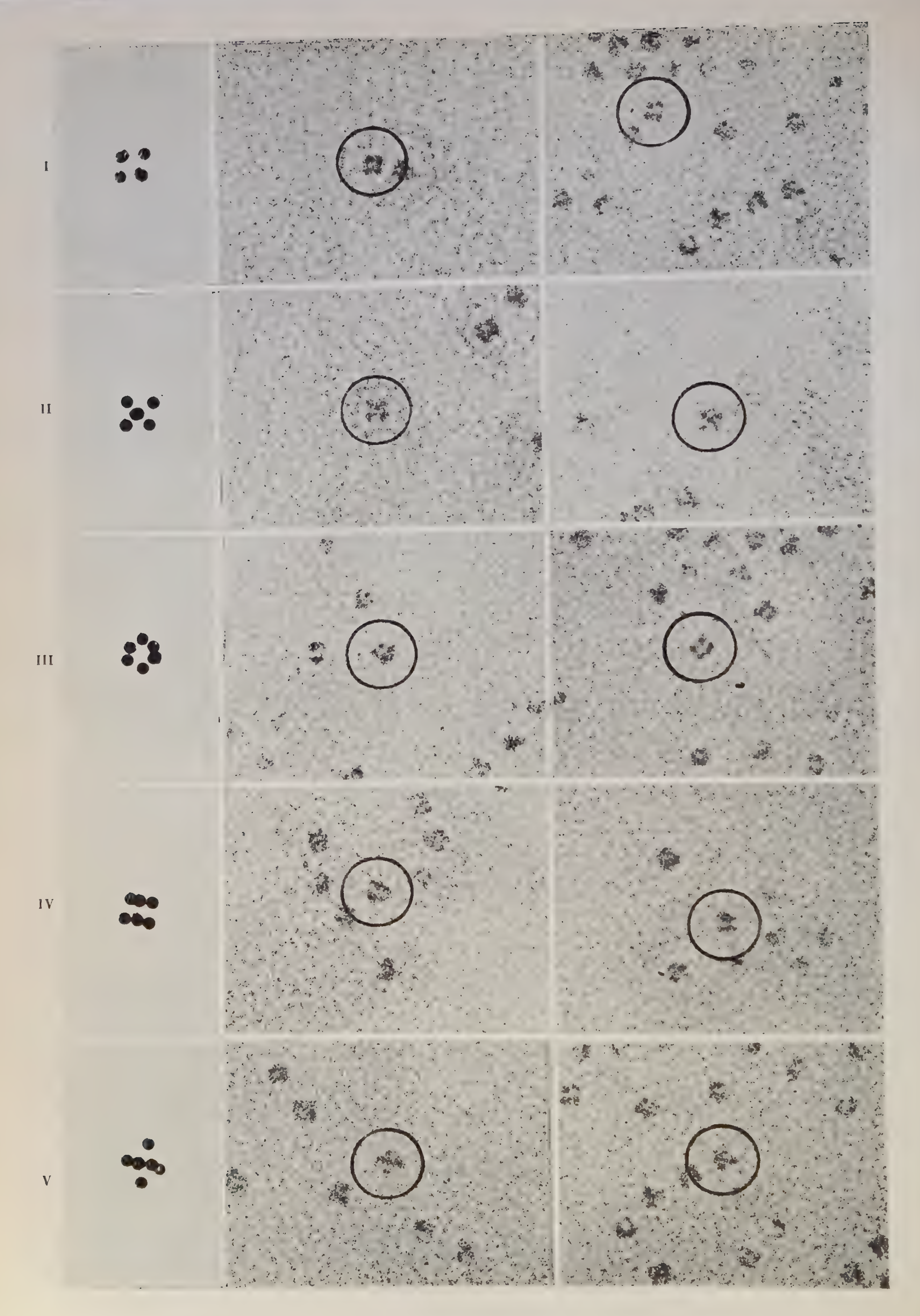


Fig. 4.

Fig. 3. — Molécules de ferritine et d'apoferritine ombrées au carbone (G × 450 000).

A. Noter *à gauche*, au centre de la figure, une molécule de ferritine où le complexe ferrugineux est disposé en quatre points; autour, une zone claire représentant la protéine; autour de cette dernière, une plage grise nettement délimitée.

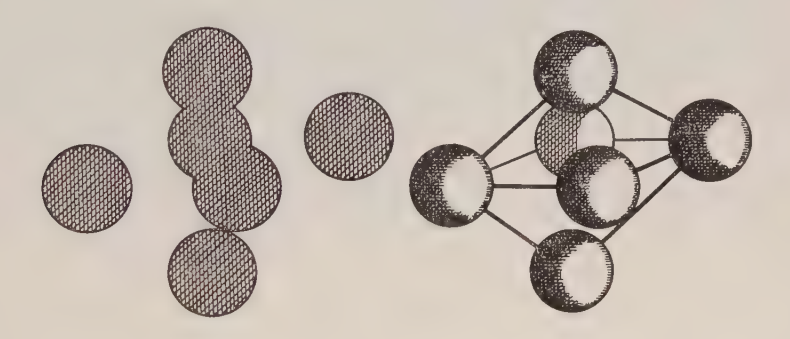
B. *A gauche*, le complexe ferrugineux est disposé en 4 points; *à droite*, deux bâtonnets.

C. Les molécules marquées par une flèche représentent de l'apoferritine. On distingue au centre une partie claire représentant la protéine.

A droite, dans la figure de droite, une molécule d'apoferritine non complètement saturée en fer.

Fig. 4. — Molécules de ferritine, provenant de coupes de tissus, ou de préparations faites à partir de ferritine isolée par voie chimique, examinées à un grossissement de 800 000. *A gauche*, un modèle en billes de liège conforme au schéma I, photographié dans différentes positions.

même au plus haut pouvoir de résolution du microscope, on ne peut voir de détails situés au-dessous de 15 Å. Grâce à MM. Dervichian et Roy, nous avons pu utiliser à la place d'acide phosphotungstique, le diéthylène tétracétate de sodium et d'uranyle, qui permet d'obtenir un pouvoir de résolution nettement plus élevé (*fig.* 1).



Avec la technique de Brenner et Horne, et, plus souvent, avec le sel d'uranium, on constate que certaines molécules d'apoferritine et de ferritine présentent un contour polygonal. En général, il s'agit d'un hexagone régulier dont le diamètre est de 100 à 110 Å et les côtés de 70 à 80 Å environ. Parfois, le contour paraît pentagonal (*fig.* 1 B et C). Comme l'a fait remarquer Richter, il semble que l'acide phosphotungstique puisse prendre la place du complexe ferrugineux de l'apoferritine (*fig.* 1 A).

b. Ombrage au carbone. — On a utilisé la méthode classique de double ombrage (distance des électrodes à l'objet : 16 cm; angle d'ombrage : 20°). Dans certaines molécules, on observe, autour du complexe ferrugineux, une zone claire correspondant à la protéine. Cette zone est doublée par une plage grise, elle-même ombrée, dont le diamètre est d'environ 250 à 300 Å. Dans la plupart des molécules, cette plage grise se voit seule, ses contours sont polygonaux, généralement hexagonaux, parfois pentagonaux, comme dans le cas de la ferritine examinée après coloration négative (*fig.* 2 et 3). L'origine de cette zone périmoléculaire, qui semble reproduire à distance les contours de la molécule, est encore inconnue.

Lorsqu'un mélange de ferritine et d'apoferritine est ombré par cette technique, on observe des taches grises d'aspect polygonal, qui correspondent à des molécules sans complexe ferrugineux (*fig.* 3 C, flèches). On observe parfois des molécules d'apoferritine qui possèdent une fraction seulement du complexe ferrugineux (*fig.* 3 C).

2. Disposition du complexe ferrugineux. — Au cours de nos travaux sur le cycle du fer dans l'organisme [(1) à (4)], nous avons obtenu des photographies à haute résolution (12 Å) d'un très grand nombre de molécules de ferritine. Nous avons constaté, comme Muir [(9), communication personnelle de Miss Fitton-Jackson] que les images observées cadraient avec une disposition du complexe ferrugineux en six points, situés au sommet d'un octaèdre. On observe, en effet, tous les aspects possibles correspondant à l'image d'un octaèdre, vu suivant différentes directions :

1° Si le plan de projection est perpendiculaire à l'axe passant par deux sommets d'un même côté, on voit quatre points disposés au sommet d'un losange (deux points opposés correspondant chacun à une masse de complexe ferrugineux, les deux autres correspondant chacun à la superposition de ces masses.

2° Si le plan de projection est perpendiculaire à l'axe passant par deux sommets opposés, on voit un point central entouré de quatre points disposés au sommet d'un carré (le point central correspond à la superposition de deux masses).

3° Si le plan de projection est parallèle à une face de l'octaèdre, on voit six points disposés en couronne.

4° Si le plan de projection est perpendiculaire à la hauteur d'une de ses faces, on voit deux bâtonnets parallèles. Cette image a été décrite par Easty et Mercer (6). En réalité, chaque bâtonnet correspond à la superposition de trois points.

5° D'autres positions donnent un aspect en croix et en parenthèses.

MM. Schapira et Saddi nous ont préparé ferritine et apoferritine, suivant la technique de Granick (8).

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1846.
(2) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1271.
(3) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Path. et Biol.*, n° 19, 1957, p. 2373.
(4) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Blood*, 14, 1959, p. 423.
(5) S. Brenner et R. W. Horne, *Bioch. Bioph. Acta*, 34, 1959, p. 103.
(6) G. C. Easty et E. M. Mercer, *U. Immunology*, 1, 1958, p. 353.
(7) J. L. Farrant, *Bioch. Bioph. Acta*, 13, 1954, p. 569.
(8) S. Granick, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 379.
(9) A. R. Muir, Communication à l'Anatomical Society (sous presse).
(10) G. W. Richter, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 531.
(11) R. C. Valentine, *Nature*, 184, 1959, p. 1838.

(*École Pratique des Hautes Études
et Centre National de Transfusion sanguine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez les bactéries, son influence sur la sporulation de* Bacillus subtilis. Note (*) de M[lle] **Jacqueline Millet** et M[me] **Élizabeth Pineau**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

L'acide N-succinyl-*l*-glutamique a été identifié dans diverses bactéries sporogènes; il n'apparaît dans les cellules qu'après l'arrêt de la croissance par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté. Ajouté à une souche de *Bacillus subtilis* qui sporule mal et en contient très peu, ce composé augmente plus de trois fois le taux de sporulation.

On a signalé, dans une précédente Communication (1), la présence de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique dans les cellules de *Bacillus megaterium* en voie de sporulation par épuisement du glucose.

Nous rapportons ici quelques résultats relatifs à l'existence de ce composé dans d'autres microorganismes, aux conditions de sa formation et à son influence sur le taux de sporulation de *Bacillus subtilis*.

1. *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez* Bacillus megaterium. — Chez *Bacillus megaterium* en croissance exponentielle, ce composé n'existe qu'à une concentration très faible (inférieure à 1/10 000[e] par rapport au poids sec microbien). En revanche, dès que la croissance s'arrête et que la phase de sporulation commence, par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté, l'acide N-succinyl-*l*-glutamique apparaît en concentration appréciable dans la cellule.

Dans le cas de sporulation par épuisement du glucose, la concentration en acide N-succinyl-*l*-glutamique augmente pendant 2 h après l'arrêt de la croissance, atteint jusqu'à 0,8 % du poids sec microbien, diminue et devient pratiquement nulle dans les spores libres.

Dans le cas de sporulation par manque d'azote — soit par épuisement du milieu, soit par mise en suspension des cellules dans le milieu complet dépourvu d'azote — les conditions de formation de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique sont les mêmes que dans le cas de la sporulation par épuisement du glucose : apparition immédiate du composé dans les cellules, concentration maximale après 2 à 3 h, diminution ultérieure, disparition pratiquement totale dans les spores libres.

L'apparition de ce composé est donc liée à l'arrêt de la croissance et non à l'absence de glucose.

2. *L'acide N-succinyl-l-glutamique chez d'autres microorganismes.* — Nous avons identifié l'acide N-succinyl-*l*-glutamique chez d'autres bactéries sporogènes, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, où ce composé apparaît dans les mêmes conditions que chez *Bacillus megaterium*. Nous ne l'avons pas trouvé, même à l'état de traces, chez les microorganismes asporogènes *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiæ*.

3. *Influence de l'acide N-succinyl-l-glutamique sur le taux de sporulation de* Bacillus subtilis. — La souche Marburg de *Bacillus subtilis* [2], cultivée en aérobiose à 30° dans un milieu complexe formé de la solution minérale du milieu de Demain [3] additionnée de 2 g par litre d'extrait de levure et de 1 g par litre de glucose, se développe avec un taux de croissance de 1,2 divisions/h. Quand l'aliment carboné est épuisé, une lyse partielle se produit; 24 h plus tard le taux de sporulation est de l'ordre de 5 %.

Dans cette souche, où le taux de sporulation est faible, la concentration en acide N-succinyl-*l*-glutamique est également faible, elle ne dépasse pas 2/10 000e du poids sec microbien.

Nous nous sommes demandé si l'addition d'acide N-succinyl-*l*-glutamique aux bactéries en voie de sporulation était capable d'augmenter le taux de sporulation. Pratiquement, on cultive les bactéries sur le milieu habituel; quand la croissance est terminée, on ajoute, à des fractions aliquotes de la culture, les composés suivants sous forme de leurs sels de sodium : acide *l* (+)-glutamique et acide succinique séparément et en mélange, acide N-succinyl-*l*-glutamique. Après 24 h d'incubation, on compte, par étalement sur boîtes de Pétri, les cellules et les spores (formes viables après 10 mn de chauffage à 85°). Le tableau rapporte les résultats.

Influence de divers composés sur le taux de sporulation de Bacillus subtilis.

	Taux de sporulation (%).
Témoin	$4,7 \pm 0,6$
Acide *l*(+)-glutamique 1.10^{-3} M	$2,8 \pm 0,6$
Acide succinique 1.10^{-3} M	$5,4 \pm 1,2$
Acide *l*(+)-glutamique 1.10^{-3} M + acide succinique 1.10^{-3} M	$4,9 \pm 1,2$
Acide N-succinyl-*l*-glutamique 1.10^{-3} M	$12,2 \pm 1,7$
Acide N-succinyl-*l*-glutamique 5.10^{-3} M	$17,7 \pm 2,1$

Alors que les constituants de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique n'ont aucune action sur le taux de sporulation, ce composé l'augmente sensiblement.

4. *Conclusion.* — Nous avons trouvé l'acide N-succinyl-*l*-glutamique chez les bactéries sporogènes où nous l'avons recherché; nous ne l'avons pas trouvé chez les asporogènes. Ce composé apparaît seulement lorsque la croissance s'arrête et que la phase de sporulation commence, par suite de l'épuisement du glucose ou de l'aliment azoté.

D'autre part, dans la souche Marburg de *Bacillus subtilis* cultivée sur un milieu où la croissance est excellente, mais le taux de sporulation faible, l'acide N-succinyl-*l*-glutamique existe à une concentration bien inférieure à celle trouvée chez *Bacillus megaterium*, qui possède un taux de sporulation très élevé. L'addition, dans le milieu de culture après l'arrêt de la croissance, de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique, qui d'ailleurs pénètre mal dans les cellules, augmente jusqu'à plus de trois fois, selon la concentration, le taux de sporulation. Les constituants de ce composé, ajoutés ensemble ou séparément, n'ont aucune action.

Sans qu'il soit possible de préjuger actuellement du métabolisme de l'acide N-succinyl-*l*-glutamique, tous ces résultats inclinent toutefois à penser que ce composé joue un rôle dans le processus de la sporulation.

(*) Séance du 8 février 1960.

(¹) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1956.

(²) Nous devons cette souche au Docteur P. Schaeffer.

(³) A. L. Demain et J. F. Newkirk, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 517.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inverses sur le calcium sérique de deux types de cristaux de cholestérol et de diverses substances.* Note (*) de M. **Yves Raoul**, Mlles **Noellie Le Boulch** et **Christiane Marnay**, transmise par M. René Fabre.

La cristallisation du cholestérol et de composés très divers (stéroïdes, sécostéroïdes, aminoacides) peut conduire, suivant le solvant choisi, à des corps régulièrement hyper ou hypocalcémiants. Cette propriété ne disparaît pas après redissolution dans des solvants variés.

Dans un travail antérieur [1], nous avons montré que des lots commerciaux de vitamines D_2 et D_3 présentent sur le Rat parathyroïdectomisé une activité tantôt hypercalcémiante, tantôt hypocalcémiante, d'amplitude équivalente et très importante. Cette tendance se retrouve, à l'intensité près, dans d'autres conditions expérimentales sur l'Homme et sur l'animal. L'activité antirachitique paraissant néanmoins identique pour les deux variétés, nous avons supposé que cette action sur la calcémie pouvait être due à la seule différence notable qui était la forme cristalline. Dans cette hypothèse, le phénomène devait présenter une certaine généralité et nous décrivons ici la préparation de deux types de cristaux de cholestérol et de diverses autres substances, dont la vitamine D_2, et examinons leur comportement sur la calcémie.

Le test biologique le plus sensible et le plus rapide consiste à évaluer la variation de calcium sérique du rat mâle parathyroïdectomisé, maintenu à un régime standard [2], après injection sous-cutanée de 1 mg de la substance essayée dissoute dans 0,2 ml d'éther et diluée dans 1 ml d'huile d'olive [*loc. cit* [1]]. La calcémie des animaux ne recevant que le mélange solvant est stable (sur 17 essais, variations en milligrammes de calcium par litre de sérum : extrêmes — 4 et + 3; moyenne — 0,06 ∓ 0,44).

Le cholestérol initial est un échantillon purifié par le dibromure [3] et recristallisé dans le mélange chloroforme (1 vol), méthanol (10 vol) (F 147-148°; $[\alpha]_D$ — 38°,1, $CHCl_3$) ou le produit commercial pur de diverses origines. Ces préparations n'ont pratiquement pas d'activité sur le calcium sérique. Au contraire, si l'on dissout l'un ou l'autre de ces échantillons dans l'alcool éthylique à 96° (500 mg pour 50 ml) par chauffage à l'ébullition et refroidissement lent terminé à + 4° C pendant 24 h, on obtient environ 300 mg de cristaux lamellaires (F 148°; $[\alpha]_D$ — 38°,9, $CHCl_3$) fortement hypercalcémiants. La cristallisation dans l'hexane, dans les mêmes conditions, fournit environ 100 mg de cristaux en aiguilles (F 148°; $[\alpha]_D$ — 37°,7, $CHCl_3$) fortement hypocalcémiants (tableau I).

L'hypothèse d'une concentration éventuelle d'impuretés au cours de la cristallisation est en désaccord avec les observations suivantes : 1° la symétrie des activités inverses obtenues; 2° la faible activité des eaux

Tableau I.

Variations du calcium sérique (mg/l) *de rats parathyroïdectomisés recevant par voie sous-cutanée* 1 mg *de cholestérol diversement recristallisé*
(nombre de préparations entre parenthèses).

	Initial (11).		Recristallisé dans l'alcool (10).		Recristallisé dans l'hexane (10).	
Cholestérol...						
Variations extrêmes...	−7	+2	+17	+24	−14	−21
Variations moyennes..	−2,7	±0,69	+19,5	± 0,68	−18,4	± 0,67

mères, mais de même sens que celle des cristaux (par exemple + 6 mg de calcium par litre de sérum pour les eaux mères alcooliques et — 5,3 mg de calcium par litre de sérum pour les eaux-mères hexaniques); 3° l'obtention de résultats comparables en utilisant l'acétone ou l'éther au lieu d'alcool et le benzène au lieu d'hexane; 4° l'inversion complète de l'activité des cristaux par deux cristallisations successives dans le solvant de type opposé (— 17,7 mg Ca de calcium par litre de sérum pour les cristaux initialement hypercalcémiants; + 17 mg de calcium par litre de sérum pour les cristaux initialement hypocalcémiants).

La seule dissolution du cholestérol inactif dans l'alcool ou dans l'hexane ne suffit pas à lui donner une activité sur la calcémie (variations respectives de + 2 mg et — 2 mg de calcium par litre de sérum). La dissolution des formes actives, même pendant un temps prolongé dans des solvants de divers types, ne modifie pas l'activité préalablement induite par cristallisation (tableau II).

Tableau II.

Conservation du pouvoir hypercalcémiant ou hypocalcémiant du cholestérol activé après dissolution dans divers solvants
(variation en milligrammes de calcium par litre de sérum).

Solvant et conditions de dissolution.	Forme hypercalcémiante.	Forme hypocalcémiante.
Éther (5 ‰, 2 mn à +20° C)	+ 23	— 20
Alcool (10 ‰, 2 mn à +60° C)	–	— 21
Hexane (10 ‰, 2 mn à +40° C)........	+ 18	
Éther (1 ‰, 11 jours à +4° C)	+ 20	— 17
Chloroforme (1 ‰, 36 h à +4° C)	+ 20	— 21

D'autres stérols, sécostérols et stéroïdes ont été obtenus aussi par cristallisation sous deux formes d'activités inverses : stigmastérol (+ 14 mg et — 15 mg de calcium par litre de sérum); calciférol 2 (+ 14,5 et — 10 mg de calcium par litre de sérum), etc.

Nous avons même examiné le comportement de quelques aminoacides L, D et DL. Ceux-ci sont dissous dans un peu d'eau puis dispersés dans l'huile d'olive et injectés à la dose de 1 mg dans les conditions du test décrit plus haut (tableau III).

TABLEAU III.

Variations du calcium sérique (mg/l) *de rats parathyroïdectomisés recevant par voie sous-cutanée* 1 mg *d'aminoacide.*

L-Phényl-alanine..	+ 10	DL-Phényl-alanine..	— 2	D-Phényl-alanine..	— 13
L-Isoleucine......	— 11	DL-Isoleucine......	— 2	D-Isoleucine......	+ 10

Les résultats, quoique symétriques pour les formes L et D ne suivent pas de règle apparente en ce qui concerne le sens de la variation pour un isomère donné, comme nous l'avons confirmé avec divers autres amino-acides. Ici encore, si l'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool la D-phénylalanine et la L-isoleucine, on obtient des formes hypercalcémiantes (respectivement + 11 et + 14 mg de calcium par litre de sérum), sans modification de leur pouvoir rotatoire.

En conclusion, la régularité des activités observées sur la calcémie avec des composés aussi variés, mais cristallisés dans certains solvants, met en évidence une caractéristique générale relativement stable, de nature encore indéterminée.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Y. RAOUL, C. MARNAY, N. LE BOULCH, A. GUERILLOT-VINET et H. GOUNELLE, *Ann. Pharm. Franç.*, 17, 1959, p. 481.

(2) « Ratigène », Société de Chimie organique et biologique, Commentry.

(3) L. DESALBRES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1352.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les galactosides du saccharose des racines de* Cucubalus baccifer (*Caryophyllacées*). *Étude de leur structure.* Note de M. **Jean-Émile Courtois** et Mlle **Utako Ariyoshi**, présentée par M. René Fabre.

Les racines de *Cucubalus baccifer* (Caryophyllacées), récoltées au printemps, renferment deux séries d'oligosaccharides où une molécule de saccharose est reliée avec une à six molécules de galactose associées en (1 → 6). Ces corps dérivent du lychnose et de l'isolychnose.

Les galactosides du saccharose de la série stachyose-verbascose ont été signalés dans de nombreux végétaux appartenant à des familles variées. Archambault et coll. [1], [2], [3] ont séparé des racines de *Lychnis dioïca* (Caryophyllacées) deux autres séries de galactosides du saccharose. Elles dérivent de deux tétrasaccharides : le lychnose [α-D-galactopyranosyl (1 → 6)-α-D-glucopyranosyl (1 → 2)-β-D-fructofuranosyl (1 → 1)-α-D-galactopyranoside] et l'isolychnose, isomère du précédent, qui n'en diffère que par une liaison (3 → 1) au lieu de (1 → 1) entre fructose et galactose.

Nous avons isolé d'une autre Caryophyllacée le *Cucubalus baccifer*, les mêmes oligosaccharides découverts dans le *Lychnis*; le *Cucubalus* contient une gamme plus étendue de saccharides des deux séries.

Les racines de *Cucubalus*, récoltées au printemps à Paris, sont traitées immédiatement par l'alcool à 70° bouillant en présence de carbonate de calcium. Les oligosaccharides sont purifiés en les insolubilisant par la baryte alcoolique; ils sont ensuite fractionnés par fixation sur une colonne de charbon d'où ils sont élués par l'eau additionnée de quantités croissantes d'éthanol.

Les fractions obtenues sont soumises à de nouveaux fractionnements par chromatographies sur feuilles de papier en développant avec le mélange *n*-butanol, 4; acétate d'éthyle, 3; acide acétique, 2,5; eau, 4 en volume. Les bandes correspondant aux saccharides sont découpées puis extraites par l'eau. Cette séparation sur papier est répétée de deux à quatre fois.

Nous avons obtenu :

A. Du saccharose; du raffinose assez abondant, et une faible quantité de stachyose.

B. Deux trisaccharides non réducteurs associés, qui sont des monogalactosides du saccharose : I où le galactose est relié à la fonction alcool en 3 du fructose; il est identique au corps que nous avons isolé [4] après hydrolyse α galactosidasique partielle des oligosaccharides du *Lychnis*.

II qui est son isomère avec liaison (1 → 1) entre fructose et galactose.

Après méthylation, puis hydrolyse, nous avons identifié par chromatographie : des quantités équimoléculaires de tétraméthyl-2.3.4.6 galactose et tétraméthyl-2.3.4.6 glucose provenant de I et II, une proportion moindre de triméthyl-3.4.6 fructose dérivant de II et une quantité plus faible de triméthyl-1.4.6 fructose dérivant de I.

C. Deux tétrasaccharides associés identifiés au lychnose et à l'isolychnose.

D. Quatre fractions correspondant respectivement à des penta-, hexa-, hepta- et octo-saccharides avec des rapports moléculaires galactose/glucose de 3, 4, 5 et 6. Les quantités de glucose et fructose étant équimoléculaires. Chaque fraction contient associés deux isomères dérivant respectivement du lychnose et de l'isolychnose.

Les saccharides des groupes C et D ont la même structure générale.

a. L'adjonction d'une molécule supplémentaire de galactose élève le pouvoir rotatoire dextrogyre $[\alpha]_D^{20}$ en solution aqueuse : pentasaccharide, $+ 161^o$; hexasaccharide, $+ 185^o,4$; heptasaccharide, $+ 201^o$; octosaccharide, $+ 222^o$. Ceci correspond à l'adjonction de galactose sous forme α.

b. La fructosidase de levure ne libère pas de fructose, ce dernier est donc substitué et occupe une position intermédiaire dans la chaîne.

c. L'α-galactosidase du Café libère progressivement les molécules d'α-galactose terminales, après passage par les homologues inférieurs, elle aboutit finalement au saccharose.

d. Chaque molécule d'aldohexose réduit 2 mol d'acide periodique en libérant 1 mol d'acide formique. Ceci indique que les aldohexoses, non substitués en 2, 3 ou 4, sont associés en $(1 \rightarrow 6)$.

e. Après méthylation complète, puis hydrolyse, tous les corps C et D fournissent : du tétraméthyl-2.3.4.6 galactose, du triméthyl-2.3.4 glucose, du triméthyl-3.4.6 fructose et du triméthyl-1.4.6 fructose. Le triméthyl-2.3.4 galactose est obtenu à partir du pentasaccharide, sa proportion augmente régulièrement jusqu'à l'octosaccharide.

f. L'hydrolyse partielle par l'acide sulfurique dilué à 37° rompt la liaison fructofuranosidique et scinde les saccharides en α-galactosido $(1 \rightarrow 6)$ glucose, d'une part, et un galactosidofructose, d'autre part. Ces galactosides du fructose renferment 1 à 5 mol de galactose et 1 mol de fructose, dont le groupe réducteur est libre.

Les galactosides du saccharose des groupes B, C et D ont donc la structure générale suivante : $[\alpha$-D-galactopyranosyl $(1 \rightarrow 6)]^n$-α-D-glucopyranosyl $(1 \rightarrow 2)$-β-D-fructofuranosyl $(x \rightarrow 1)$-$[\alpha$-D-galactopyranosyl $(1 \rightarrow 6)]^{n'}$-α-D-galactopyranoside.

$x = 1$ dérivés du lychnose, $x = 3$ dérivés de l'isolychnose, $n = 0$ trisaccharides, $n = 1$ homologues supérieurs, $n' = 0$ tri- et tétrasaccharides, $n' = 1$ à 4 du penta- à l'octosaccharide.

([1]) A. Archambault, J.-E. Courtois, A. Wickström et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2875.
([2]) A. Wickström, J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Archambault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1624.
([3]) A. Wickström, J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Archambault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1911.
([4]) J.-E. Courtois, P. Le Dizet et F. Petek, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1261.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La teneur maximale et normale du lait en lactose.* Note (*) de M. **Djuro Filipovitch**, transmise par M. Gaston Ramon.

Comme suite à notre Communication précédente ([1]) nous considérons ici uniquement la teneur maximale et normale, du lait normal. La connaissance de la limite maximale de la teneur en sucre du lait ne présente pas un intérêt pratique et théorique, comme c'est le cas de la limite minimale.

Tout d'abord, on sait que dans les recherches concernant les laits pathologiques, la connaissance de la limite maximale manque d'intérêt pratique, car dans tous les cas de sécrétion modifiée pour des raisons pathologiques quelconques, le taux du sucre diminue. Il n'y a jamais d'augmentation. Dans les cas du mouillage du lait, dans l'alimentation insuffisante de femelles laitières et dans tous les cas de mauvais état général et d'entretien, on constate en principe toujours la diminution de la teneur en sucre du lait.

Cependant, il y a des cas où il est indispensable de connaître la limite maximale du taux de sucre du lait. Par exemple, pour corriger le lait mouillé et dans le but de le ramener vers l'état normal au point de vue de sa teneur en lactose, on ajoute à ce lait, du lait en poudre ou bien du petit lait, pour cacher la fraude. Mais il est pratiquement impossible d'effectuer exactement la normalisation du lait sans danger de dépasser le taux de la limite maximale et normale en lactose du lait. Ceci est de grande importance dans tous les cas litigieux.

Ajoutons à tout cela des discordances assez grandes chez les divers auteurs en ce qui concerne la limite maximale de la teneur en lactose du lait. Ainsi Dj. Filipovitch ([2]) trouve comme limite maximale 5,22 % (en chiffres de réfraction : 42,0). Cependant d'après G. Thieulin et R. Vuillaume ([3]) cette limite maximale est de 5,4 % tandis que pour A. Rochaix et A. Tapernoux ([4]) elle est de 5,2 %. Denigès et collaborateurs ([5]) trouve que cette limite est beaucoup plus basse : 5,0 %. Il est très intéressant de constater que G. Roeder ([6]) dans son Ouvrage de 1954, écrit que cette limite maximale est de 5,50 %. M. Klimmer et F. Schönberg ([7]) comme beaucoup d'autres auteurs, se bornent à mentionner seulement le taux moyen de lactose. J. Tucakov ([8]) signale 5,22 % comme chiffre maximal.

Ce court aperçu bibliographique nous montre clairement qu'il nous manque des preuves basées sur les données analytiques de tous les principaux éléments constitutifs du lait normal, jusqu'à la valeur calorifique, pour avoir une idée de ce qui peut contribuer à l'étude des variations de la teneur en lactose du lait et de fixation de sa limite maximale.

Voilà pourquoi nous considérons qu'il est utile d'exposer brièvement la limite maximale de la teneur en lactose du lait « individuel » se rapportant à 8 000 échantillons de lait tout à fait normal, provenant du même nombre

de vaches, dont nous avons parlé dans notre Note précédente. Sur ce nombre, nous avons trouvé 630 échantillons avec 5,22 % de teneur en lactose ou bien en chiffres de réfraction : 42,0, soit 7,8 % du nombre total d'analyses effectuées. Dans notre rapport au Congrès international vétérinaire de Stockholm (2) nous avons constaté que le chiffre de réfraction du lactosérum est parfois augmenté au-dessus de 43,0 ce qui correspond à 5,42 % de la teneur du lait en sucre.

Dans le tableau édité par la firme « Zeisswerk Jena » servant pour le calcul de la densité du lactosérum et du pourcentage du lactose sur la base des chiffres obtenus par la méthode réfractométrique, on trouve comme dernier chiffre de réfraction 42,0 (5,22 % en sucre).

Si l'on fait la comparaison avec la limite minimale de taux en sucre du lait de 4,44 % que nous avons trouvé seulement sur 192 échantillons soit 2,4 % de la totalité d'échantillons analysés, on voit que le chiffre de réfraction de 42,0 est trois fois supérieur au précédent.

Cependant, parmi 8 000 échantillons examinés, nous avons trouvé 580 échantillons du lait qui ont des chiffres de réfraction au-dessus de 42,0 et dans certains cas même dépassent le chiffre de réfraction de 43,0, soit 7,2 % de la totalité d'échantillons du lait examinés.

Il se pose maintenant une question : quel est le chiffre de réfraction, c'est-à-dire quelle est la teneur maximale de ces chiffres trouvés qui peut être adoptée sûrement comme une limite maximale pour le lait normal. Malheureusement nous n'avons pas à l'heure actuelle les arguments scientifiques bien fondés pour expliquer les causes d'apparition des cas de teneur en lactose du lait dans les limites anormalement élevées au-dessus du chiffre de réfraction de 42,0 ou bien le pourcentage correspondant en sucre de 5,22 %. On rencontre ces cas chez les vaches tout à fait saines, en bon état d'entretien et d'alimentation, donnant du lait absolument normal avec tous les principaux éléments constitutifs. Dans certaines fermes, sur plusieurs centaines de vaches on rencontre seulement quelques cas ayant une teneur en lactose du lait dépassant 5,22 % tandis, que dans les autres on en trouve un grand pourcentage et dans certaines étables on ne trouve aucun cas.

Puisque nous avons trouvé 79,7 % échantillons de lait avec le chiffre de réfraction variant de 40,0 à 42,0 correspondant en sucre de 4,81 % à 5,22 %, nous acceptons la limite maximale de 5,22 %.

Jusqu'à ce que des recherches plus approfondies soient effectuées, il nous semble que toutes les variations de pourcentage du lait en sucre au-dessus de 5,22 % doivent être considérées comme anormales.

Tenant compte de notre Communication précédente et des données ici exposées, on peut dire que normalement la teneur du lait en lactose varie de 4,44 % comme minimum à 5,22 % comme maximum, correspondant aux chiffres de réfraction de 38,0 à 42,0.

Résumé. — Comme suite à notre Communication précédente concernant la teneur minimale et normale en lactose du lait, nous nous sommes borné ici à exposer les résultats de nos recherches sur la teneur maximale et normale en lactose du lait, prélevé chez des vaches individuellement. Ces résultats montrent que :

1. D'après les divers auteurs, la limite maximale en sucre du lait sans distinction du lait de grand mélange ou individuel, varie de 5,0 à 5,50 %.

2. Selon nos recherches la limite maximale de la teneur en lactose pour les laits normaux et individuels peut être fixée au chiffre de réfraction de 42,0 ou bien exprimé en pourcentage en sucre correspondant à 5,22 %.

3. Pour les mêmes laits, toutes les variations rencontrées au-dessus de cette limite doivent être considérées comme anormales.

4. Pour de tels laits, la teneur en sucre varie normalement de 4,44 % comme minimum à 5,22 % comme maximum, ou bien en chiffres de réfraction de 38,0 à 42,0.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Dj. Filipovitch, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 973.

(2) Dj. Filipovitch, *C. R. de XVe Congrès International Vétérinaire*, II, Stockholm 1953, p. 1198-1200.

(3) G. Thieulin et R. Vuillaume, *Éléments pratiques d'analyse et d'inspection du lait*, Paris 1947, p. 15.

(4) A. Rochaix et A. Tapernoux, *Le Lait et ses dérivés*, Paris-Lyon, 1948.

(5) Deniges, Chelle et Labat, *Précis de Chimie analytique*, Paris, 1931.

(6) G. Roeder, *Grundzüge der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens*, Hamburg-Berlin, 1954, p. 151.

(7) M. Klimmer et F. Schönberg, *Milchkunde*, Berlin, 1939, p. 14.

(8) J. Tucakov, *Ispitivanje namirnica*, Skoplje, 1937, str. 63.

(*Belgrade, Yougoslavie.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Du rôle de l'ion calcium dans le déclenchement de la réaction anaphylactique* in vitro. Note de MM. **Hector Huidobro** et **Guillaume Valette**, présentée par M. René Fabre.

La réaction anaphylactique qui se manifeste lorsqu'un organe provenant d'un animal sensibilisé est mis *in vitro* au contact de l'antigène spécifique, n'apparaît plus quand le milieu est privé de calcium, mais la recalcification du liquide nutritif provoque une contraction de l'organe. L'ion calcium est indispensable pour la libération d'histamine à partir de la combinaison antigène-anticorps.

On sait qu'un organe isolé ne répond pas la plupart du temps à l'action des agents pharmacodynamiques auxquels il est sensible si le liquide de survie dans lequel il est plongé (Ringer-Locke ou Tyrode) est remplacé par un liquide de même composition mais dépourvu de chlorure de calcium. Il en est ainsi, par exemple, dans le cas d'un iléon de cobaye soumis, en l'absence d'ions calcium, à l'action de l'histamine ou de la sérotonine. Toutefois l'addition ultérieure au liquide de survie de la quantité de chlorure de calcium qui fait défaut provoque immédiatement une contraction d'amplitude normale, comme nous l'avons constaté dans le cas de l'histamine. Avec la sérotonine, par contre, l'amplitude de la contraction obtenue dans ces conditions est diminuée et même complètement abolie si l'intervalle de temps qui sépare l'addition de sérotonine de celle de chlorure de calcium est supérieure à 1 mn [1].

La présente Note a pour objet de montrer que la réaction anaphylactique *in vitro* (phénomène de Schultz-Dale) ne se produit pas non plus en l'absence d'ions calcium tout en restant capable de se manifester lors de la recalcification du milieu.

Des cobayes de 300 g environ sont sensibilisés par une injection intrapéritonéale de 5 mg d'ovalbumine Merck suivie, 24 h après, de l'injection par voie intramusculaire de la même quantité du même produit. Ces animaux peuvent être utilisés 15 à 25 jours après cette période de préparation.

L'un de ces cobayes étant sacrifié, on prélève un fragment d'iléon qu'on monte dans un bain de 5 ml rempli de liquide de Tyrode, dépourvu de calcium, soumis à un barbotage d'air et porté à 36° C. On s'assure tout d'abord que l'organe réagit normalement, soit à l'histamine, soit à l'antigène qui a servi à sa sensibilisation. Pour cela on ajoute au liquide du bain 40 μg par millilitre de $CaCl_2$ (cette quantité est inférieure aux 100 μg par millilitre du liquide de Tyrode normal, mais une recalcification au taux normal du liquide de Tyrode provoquerait une élévation assez notable du tonus de l'organe qui se trouvait, du fait de l'absence de calcium, dans un certain état de relaxation). On constate alors que l'addition au bain de chlorhydrate d'histamine à la concentration finale de 10^{-7}-10^{-8} ou de 1 mg d'ovalbumine donne une contraction très nette.

Un autre fragment d'iléon provenant du même animal est plongé dans les mêmes conditions que ci-dessus dans un bain de liquide de Tyrode dépourvu de calcium. Après plusieurs lavages successifs de la préparation avec ce même liquide, nous constatons que l'organe ne réagit pas à l'addition d'ovalbumine, mais si nous ajoutons à ce moment 40 μg par millilitre de $CaCl_2$ nous observons, après un temps de latence d'environ 20 s, une contraction maximale de l'organe. La question qui se posait alors était de savoir si les effets de l'absence de calcium s'exercent sur un point particulier de la chaîne de réaction qui, à partir de la combinaison antigène-anticorps donne lieu à la libération d'histamine, ou si la privation de calcium ne fait autre chose que d'empêcher l'histamine libérée d'agir sur l'organe isolé.

Pour trancher cette question nous avons réalisé l'expérience suivante : un fragment d'iléon prélevé sur un animal sensibilisé et plongé dans du liquide de Tyrode sans calcium est laissé en contact pendant 1 à 3 mn avec l'antigène. La préparation étant ensuite lavée à plusieurs reprises avec le même liquide nous ajoutons au liquide du bain la même dose de chlorure de calcium que plus haut. Dans ces conditions une forte contraction apparaît avec la même amplitude et au bout du même temps de latence que dans les conditions de l'expérience témoin.

De cette expérience nous pouvons tirer la conclusion qu'en l'absence de calcium la libération de l'histamine n'a pas eu lieu. En effet, si l'histamine avait été libérée, celle-ci aurait été éliminée au cours des lavages prolongés et aucune contraction n'aurait pu se produire au cours de la recalcification ultérieure. Puisqu'une contraction s'est produite au contraire, nous pouvons en déduire que la libération d'histamine ne s'est effectuée qu'à partir du moment où le milieu a été recalcifié.

D'autre part, le fait que l'addition de calcium au bain ait pu être retardée jusqu'à 30 mn après l'addition d'antigène à l'iléon et que de nombreux lavages intercalaires aient été pratiqués nous amène à penser que *l'absence de calcium n'entrave pas la combinaison antigène-anticorps et que cette combinaison se révèle assez stable.*

Enfin l'existence d'un temps de latence constamment observé entre le moment de la recalcification et la réponse de l'organe isolé tend à démontrer que le calcium intervient dans l'un des premiers stades de la chaîne de réactions. Le rôle d'activation de cet élément dans les réactions enzymatiques en cause a d'ailleurs déjà été invoqué récemment par Mongar et Schild [2] dans le cas de la libération d'histamine *in vitro* par le poumon de Cobaye sensibilisé.

(1) H. Huidobro, *Brit. J. Pharmacol.* (sous presse).
(2) J. L. Mongar et H. Schild, *J. Physiol.*, 136, 1957, p. 31; 140, 1958, p. 272.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Infection latente expérimentale d'une culture cellulaire par le virus West Nile.* Note (*) de M. **Jean Lavillaureix**, présentée par M. Robert Courrier.

Une infection latente a été produite par le virus West Nile chez des cellules KB en culture. La microscopie électronique révèle l'allure morphologique du virus latent intranucléaire.

Au cours de recherches sur le pouvoir cytopathogène du virus West Nile sur des cellules cancéreuses KB maintenues en culture, nous avons constaté qu'il était possible, dans certaines circonstances, de provoquer chez les cellules, une infection latente. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher quel était le sort du virus pendant cette période muette de la maladie cellulaire. C'est ce qui fait l'objet du présent travail.

1. *Technique.* — Dans un premier groupe d'expériences, les cellules sont préparées de la manière suivante : après 2 ou 3 jours de culture normale à 37° sur lamelles en position statique, les cellules KB sont placées 18 h à une température comprise entre 15 et 17°, puis elles sont ensemencées avec 10^3 D. I. 50 de virus West Nile. Les cellules infectées sont maintenues à cette température subnormale pendant 7, 15, 18 et 21 jours suivant l'expérience. Ensuite les tubes de cellules sont remis à 37°.

Dans une deuxième série d'expériences, les cellules sont cultivées à 37° pendant 2 à 3 jours, ensemencées avec le virus West Nile, 10^3 D. I. 50, puis laissées à la température de 15-17°. Après un délai de 8 à 16 jours à cette température subnormale, les cellules sont soumises à l'action de la trypsine. Elles sont lavées deux fois dans du liquide de Hanks et sont remises en culture. Pour faciliter le collage des cellules sur le verre, celles-ci sont laissées quelques heures à 37°, puis remises à la température de 15 à 17° pendant 8 à 12 jours. Ce délai écoulé, les cellules sont transportées à la température de 37°.

Deux variables sont étudiées en fonction du temps pour suivre le sort du virus :

— le titre de virulence du liquide de culture surnageant;

— les éventuelles lésions cellulaires.

2. *Évolution du titre virulent dans le liquide de culture* (*fig.* 1). — L'ensemencement de 10^3 D. I. 50 de virus sur des cellules cultivées sur lamelles placées en position statique à 37°, montre, après une phase d'éclipse de 8 à 10 h, un maximum de titre virulent vers la 48e heure de l'infection qui se maintient jusqu'à la destruction des cellules, c'est-à-dire jusqu'au 4e jour.

Dans les tubes cultivés comme indiqués ci-dessus, on constate les faits suivants :

a. une disparition du virus ensemencé en 1 à 2 h;

b. cette phase d'éclipse dure de 8 à 10 h;

c. l'apparition de virus nouvellement formé, ce qui fait monter le titre jusqu'à 10^6 vers la 24e heure;

d. à partir de ce moment, changement radical par rapport à l'infection normale : on assiste à une disparition progressive de la virulence du jus de culture qui devient complète 48 h après l'ensemencement. Le jus de culture reste avirulent tant que la température de 17° environ est maintenue;

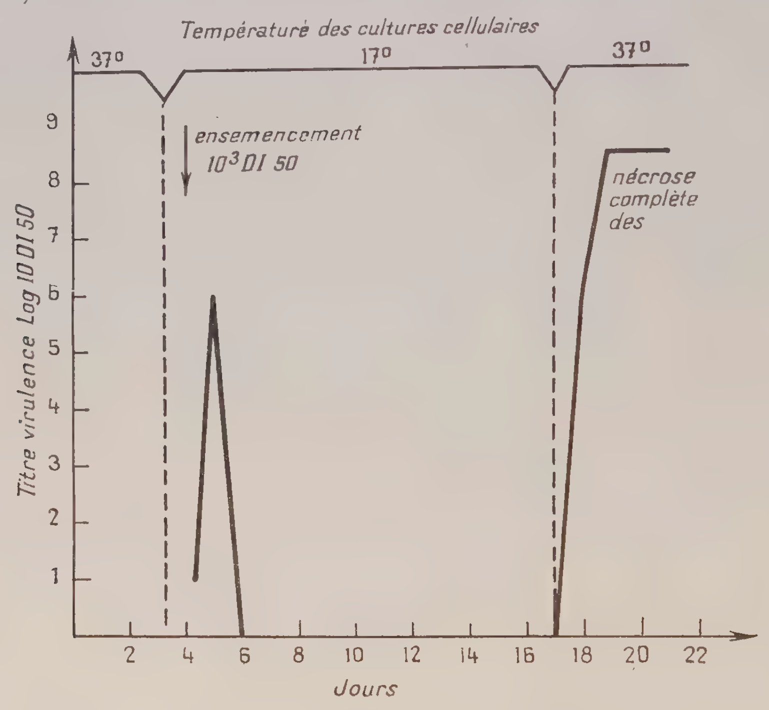


Fig. 1. — Évolution du titre virulent du liquide de culture au cours d'une infection latente à virus West Nile.

e. après retour à 37°, la virulence réapparaît pour atteindre son maximum, 10^8 — 10^9 au bout de 48 h. Ce fait s'accompagne d'une destruction complète des cellules, identique à celle qu'on observe au cours de l'infection normale.

Il est à noter que, si des cellules sont infectées normalement à 37° et mises à 17° au bout de 24 h d'infection, on observe seulement un ralentissement de l'infection qui évolue en 8 à 9 jours.

Nous avons donc à faire à une infection latente des cellules, puisque le virus qui a disparu réapparaît dès que les cellules sont replacées dans des conditions de développement favorables.

3. *Aspect morphologique de l'infection latente.* — Les cellules contenant le virus en sommeil ont été examinées aux microscope optique et électronique.

L'étude, après examen direct, après colorations histologiques banales et colorations spécifiques des acides nucléiques, ne montre aucune modification des cellules infectées.

L'examen en contraste de phase et au microscope électronique (effectué par le Docteur Gruner) montre, dans l'ensemble, des cellules intactes, dont le cytoplasme et le noyau conservent leur structure normale. Cependant, dans 3 à 5 % des cellules qui présentent par ailleurs un noyau

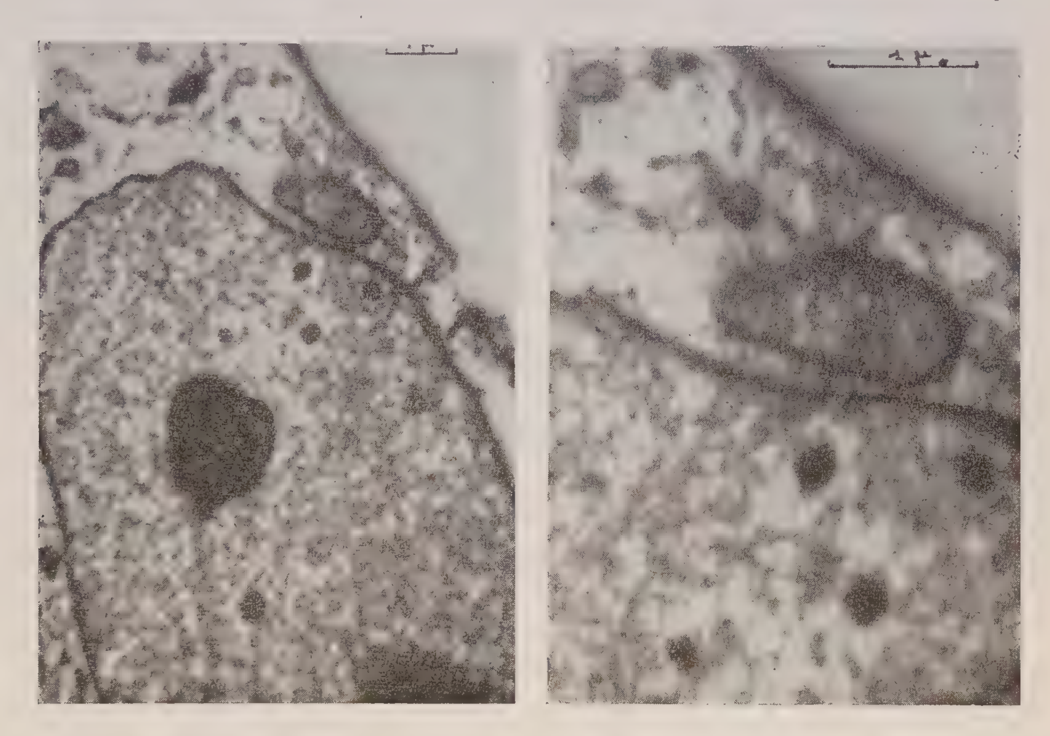


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Lésions intranucléaires de cellules KB au cours de l'infection latente à virus West Nile. Microscope électronique (G × 11 300).

Fig. 3. — Id. M. E. (G × 24 900).

d'aspect normal, on observe des amas de particules virales (*fig.* 2 et 3) identiques à ceux qu'on trouve dans les cellules ayant des lésions consécutives à une infection normale à 37° [1].

(*) Séance du 8 février 1960.

[1] J. Lavillaureix, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1959.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum sanguin dans la distomatose hépatique humaine.* Note de M. **Robert Deschiens** et Mlle **Jacqueline Bénex**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'étude électrophorétique du sérum sanguin, effectuée dans 36 cas de distomatose hépatique, a fait ressortir certains aspects particuliers du protéinogramme, en dehors de l'aspect inflammatoire habituel.

L'étude électrophorétique du sérum humain, dans les infestations parasitaires et, particulièrement dans les helminthiases, semble permettre, à défaut de discrimination spécifique ou générale, du moins une différenciation des maladies parasitaires par groupes qui seraient fonction : de la localisation des parasites, des lésions inflammatoires aiguës ou subaiguës qu'ils suscitent, des anticorps qu'ils déterminent et de l'hyperéosinophilie éventuelle qu'ils provoquent.

Dans cette Communication, nous présentons et nous discutons les protéinogrammes établis (appareil de Jouan, solution tampon de Michaëlis; électrophorèse effectuée pendant 15 h sous une différence de potentiel de 160 V; papier Arches 304; coloration au bleu de Bromophénol) à partir des malades atteints de distomatose hépatique à *Fasciola hepatica*, chez lesquels la réaction de fixation du complément était positive avec l'antigène distomien de l'Institut Pasteur.

Les protéinogrammes sous revue permettent, dans l'ensemble, de constater : 1° la stabilité relative du poste albumine; 2° le plus souvent une diminution légère des globulines α' (22 cas sur 36); 3° une augmentation importante du poste des globulines α^2 (34 cas sur 36); 4° une augmentation fréquente mais non constante des γ-globulines (20 cas sur 36). Le poste des globulines β ne varie pas, par rapport au protéinogramme du sérum normal [1].

Les résultats que nous avons obtenus par l'analyse électrophorétique des 36 sérums distomiens étudiés fournissent des données homogènes. Ils montrent que le protéinogramme, dans la distomatose à *F. hepatica*, participe, pour large partie, du protéinogramme du type inflammatoire dont il emprunte l'augmentation importante du pic α^2 et la légère augmentation des γ-globulines et, pour plus faible partie, du protéinogramme des affections hépatiques inflammatoires dont il retient l'augmentation du pic α^2 et la variation, dans des limites étroites, en plus ou en moins, des γ-globulines.

Il résulte des faits que nous présentons que le protéinogramme sérique de la distomatose hépatique, chez l'Homme, offre une image et une courbe électrophorétique empruntant leur aspect, à la fois, au protéinogramme des maladies infectieuses inflammatoires et au protéinogramme des affec-

tions hépatiques du type hépatite, mais en conservant néanmoins un caractère propre.

Sans doute de telles constatations ne sont-elles pas insolites, mais il n'était pas inutile de les faire connaître, l'étude électrophorétique du sérum sanguin dans les maladies vermineuses offrant un intérêt réel sur le plan de l'immunologie et de la physiopathologie des parasitoses.

(1) Nous présenterons ultérieurement les résultats des glucidogrammes et des lipidogrammes, qui sont en cours d'étude.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

IMMUNOLOGIE. — *Présence d'anticorps Anti-Acide Ribonucléique dans les immunsérums antiribosomes.* Note (*) de MM. **Emanoil Barbu** et **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les immunsérums préparés contre les ribosomes contiennent un ou des anticorps précipitant les acides ribonucléiques (ARN). L'intervention spécifique des acides ribonucléiques comme antigènes ressort également de leur rôle inhibiteur dans les réactions de précipitation des ribosomes hétérologues par les immunsérums.

Le problème de l'existence d'anticorps spécifiques des acides nucléiques reste encore très discuté. Récemment, Seligman [1] et Deicher et coll. [2] ont montré que les sérums de malades atteints de Lupus érythémateux disséminé contenaient des substances précipitant l'acide désoxyribonucléique (ADN), substances que ces auteurs considèrent comme de véritables anticorps. Toutefois, ces sérums n'ont pas été obtenus par immunisation à l'aide de préparations d'ADN, ce qui rend difficile d'exclure complètement l'hypothèse selon laquelle il pourrait s'agir de réactions secondaires et non spécifiques au sens immunologique du terme.

Ce genre d'objection semble au contraire levé pour ce qui concerne l'existence d'anticorps antiacide ribonucléique (anti-ARN). Nous montrons, en effet, dans la présente Note, qu'il existe de tels anticorps dans les anti-sérums préparés par immunisation à l'aide de ribosomes, c'est-à-dire, essentiellement, de particules ribonucléoprotéiques contenant 50 à 60 % d'ARN.

1. Méthodes. — A. Les ribosomes sont préparés, soit à partir de cultures bactériennes (*E. coli* K 12, *E. coli* B, *streptocoque* A_{23}), soit à partir de tissus animaux (foie de lapin, foie de rat) par les méthodes déjà utilisées [3], [4].

B. Les antisérums sont obtenus par immunisation intraveineuse de lapins à l'aide de ribosomes.

C. Les ARN sont obtenus à partir des ribosomes, en éliminant les protéines par le phénol selon Schramm et coll. [5].

D. L'étude immunochimique est faite, soit qualitativement par l'épreuve de l'anneau (« ring-test »), soit par la méthode quantitative de dosage de l'ARN dans les précipités spécifiques, telle que nous l'avons utilisée antérieurement [3], [4].

2. Résultats. — A. *Méthode qualitative.* — L'épreuve de l'anneau est effectuée avec divers antisérums et avec des dilutions variables d'ARN, en NaCl 0,145 M à neutralité. En moins de 10 mn à la température ambiante, on observe une réaction nettement positive avec des solutions contenant 5 μg par millilitre d'ARN ou plus. Les sérums normaux ne donnent pas de réaction dans ces conditions. La réaction subsiste quand l'ARN a été chauffé pendant 2 mn à 100° C, mais disparaît complètement après traitement par la RNase, même lorsque la concentration en ARN atteint 0,5 mg/ml.

B. *Méthode quantitative.* — La quantité d'ARN précipitée par les divers immunsérums dépend à la fois du sérum et de la préparation d'ARN :

1 ml de sérum 62 antiribosomes de *E. coli* K 12, précipite 20 à 22 μg d'ARN de foie de rat, 18 à 20 μg d'ARN de *E. coli* B et 12 à 14 μg d'ARN de *streptocoque* A_{23} ;

1 ml de sérum 57 antiribosomes de *E. coli* K 12 (3300) précipite 30 à 35 μg d'ARN de foie de rat et 22 à 24 μg d'ARN de *E. coli* B;

1 ml de sérum 31 antiribosomes de *streptocoque* A_{23} précipite seulement 6 à 8 μg des divers ARN.

Le pourcentage d'ARN ainsi retrouvé dans les précipités spécifiques diminue lorsque la concentration en ARN augmente : dans le cas du sérum 62, il est de 44 % pour 40 μg par millilitre d'antigène, de 24 % pour 80 μg/ml et de 6 % pour 200 μg/ml.

Après traitement des préparations par la RNase, on n'obtient plus de précipité par les antisérums antiribosomes.

C. *Réaction d'inhibition.* — L'intervention spécifique de l'ARN, comme antigène peut également être mise en évidence par des réactions d'inhibition. L'expérience consiste à ajouter aux antisérums des quantités variables d'ARN en excès, puis des ribosomes homologues ou hétérologues. Le tableau I indique les pourcentages d'inhibition de la précipitation des ribosomes en fonction de la quantité d'ARN ajoutée (ARN extrait des ribosomes de *E. coli* B).

TABLEAU I.

	Ribosomes.	ARN (μg/ml).	% d'inhibition.
Sérum antiribosomes de *E. coli* K 12.	*E. Coli* B	1 500	0
		750	0
	Streptocoque A_{23}	3 000	90
		1 500	70
		375	43
		187	31
		94	17
Sérum antiribosomes de *Streptocoque* A_{23}	*E. Coli* B	1 500	38
		750	39
	Streptocoque A_{23}	1 500	0
		750	0

On voit que l'inhibition peut atteindre des valeurs très importantes dans le cas des réactions de précipitation avec les ribosomes hétérologues, mais qu'elle reste nulle dans celui des réactions homologues. Ceci s'explique aisément si l'on admet que les antisérums contiennent plusieurs catégories d'anticorps dont certains seulement (et peut-être même un seul) spécifiques de l'ARN, alors que les autres sont spécifiques des constituants protéiques des ribosomes. Ainsi, l'antigène commun entre les ribosomes de diverses origines [4] serait précisément l'ARN, tandis que les antigènes protéiques varieraient plus ou moins selon le type de ribosomes. L'inhibition par l'ARN

s'effectuerait d'autant mieux que la proportion d'anticorps anti-ARN contenus dans l'immunsérum serait plus grande. Toutefois, le fait que les ribosomes de diverses origines réagissent différemment au point de vue quantitatif ([3]), ([4]), indique que ceux-ci peuvent contenir, à côté de l'antigène ribonucléique commun, des antigènes protéiques plus ou moins apparentés entre eux.

3. Conclusion. — L'ensemble de ces expériences montre que l'ARN, qui, par lui-même, semble incapable d'induire la formation d'anticorps précipitant, est cependant antigénique lorsqu'il se trouve sous forme de ribosomes. Le fait qu'il soit possible de provoquer ainsi l'apparition d'anticorps anti-ARN pose le problème de savoir dans quelle mesure de tels anticorps pourraient influencer les processus de synthèse effectués spécialement à ce niveau cellulaire.

(*) Séance du 8 février 1960.

([1]) M. Seligman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 243.
([2]) H. R. G. Deicher, H. R. Holman et H. G. Kunkel, *J. Exptl. Med.*, 109, 1959, p. 97.
([3]) E. Barbu, J. Panijel, P. Cayeux et R. Wahl, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 338.
([4]) J. Panijel et E. Barbu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 232.
([5]) H. Schuster, G. Schramm et W. Zillig, *Z. Naturforsch.*, 51 (B), 1956, p. 339.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Structure et formation de la substance amyloïde dans l'amylose expérimentale de la Souris. Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Louis Fruhling**, **Jules Kempf** et **Aimé Porte**, présentée par M. Robert Courrier.

Un certain nombre de caractères de la substance amyloïde s'expliquent par sa structure fibrillaire. La formation des dépôts amyloïdes est en relation avec une hyperactivité plasmocytaire et endothéliale.

La maladie amyloïde a été obtenue par injections quotidiennes de caséinate de soude à des souris C 3 H. Les résultats positifs ont été obtenus plus facilement en associant le caséinate à l'adjuvant de Freund. Des prélèvements de différents organes (rate, foie, etc.) ont été fixés à l'acide osmique tamponné, inclus au méthacrylate de butyle et étudiés au microscope électronique Philips E. M. 100.

Résultats. — Nous rapportons seulement nos observations concernant la rate amyloïde. Nous pouvons en dégager trois aspects essentiels :

1° La structure fibrillaire de la substance amyloïde;

2° L'apparition de structures ergastoplasmiques dans un grand nombre de cellules réticulaires évoluant dans un sens plasmocytaire;

3° Les modifications des cellules endothéliales.

— Les dépôts de substance amyloïde, d'allure amorphe à l'examen optique, sont constitués par un feutrage plus ou moins dense de très fines fibrilles (*fig.* 1). Ces fibrilles sont dispersées au hasard ou groupées en faisceaux. Elles présentent souvent un aspect ramifié. Leur diamètre ne dépasse pas une centaine d'angströms. Certaines fibrilles ou parties de fibrilles portent des grains très fins, disposés de façon assez régulière pour évoquer une périodicité (*fig.* 2).

— Un grand nombre d'éléments réticulés se différencient en plasmocytes (élaboration d'un ergastoplasme organisé, développement de la zone golgienne). On observe souvent des images de stockage du type des corps de Russel (*fig.* 3).

— Les cellules endothéliales, turgescentes, sont bourrées de vésicules plus ou moins denses, dont la formation est manifestement liée à un processus de pinocytose; ce sont là des images de résorption témoignant d'une hyperactivité endothéliale (*fig.* 4).

Les éléments endothéliaux présentent souvent des signes de dégénérescence et de nécrose. Des structures cytoplasmiques plus ou moins désintégrées se retrouvent mêlées à la substance amyloïde (*fig.* 1).

Discussion. — La structure fibrillaire de la substance amyloïde déjà

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Dépôt de substance amyloïde sous forme d'un feutrage fibrillaire au contact d'éléments endothéliaux plus ou moins dégénérés.

Fig. 2. — Détail du feutrage. Fibrilles ramifiées, portant des granules dont la disposition semble périodique.

Fig. 3. — Éléments plasmocytaires à différents stades. Figures de stockage correspondant à l'aspect optique des cellules de Mott.

Fig. 4. — Cellules endothéliales bourrées de vésicules de pinocytose.

signalée par Spiro (1), Cohen et Calkins (2), Cohen, Weiss et Calkins (3) permet d'expliquer certains caractères des dépôts amyloïdes :

1° La perméabilité aux métabolites permettant aux parenchymes d'assurer des échanges nutritifs à travers la substance amyloïde;

2° L'élution des débris cellulaires : dans la substance amyloïde constituée, on ne trouve pas de résidus cellulaires, ni histochimiquement, d'acides nucléiques, alors que nos images montrent l'existence de structures protoplasmiques dispersées dans la substance amyloïde jeune;

3° L'adsorption ou la fixation chimique de nombreuses substances de transit : protéines, polysaccharides, colorants, que favorise l'énorme surface développée par le feutrage fibrillaire;

4° La biréfringence plus ou moins nette que présente fréquemment la substance amyloïde en lumière polarisée (groupement des fibrilles en faisceaux);

5° Enfin, les fibrilles étant vraisemblablement constituées de longues chaînes de glycoprotéines polymérisées, on comprend mieux la classique résistance de la substance amyloïde aux ferments protéolytiques.

La constatation d'une importante activité plasmocytaire, coïncidant avec l'apparition de dépôts amyloïdes, est en faveur d'une relation étroite entre la sécrétion de glycoprotéines et la formation de substance amyloïde.

Les images de résorption observées dans les éléments endothéliaux paraissent liées à la dysprotéinémie provoquée. Peut-être des substances « préamyloïdes » traversent-elles les cellules endothéliales avant de constituer les dépôts amyloïdes typiques sous-endothéliaux.

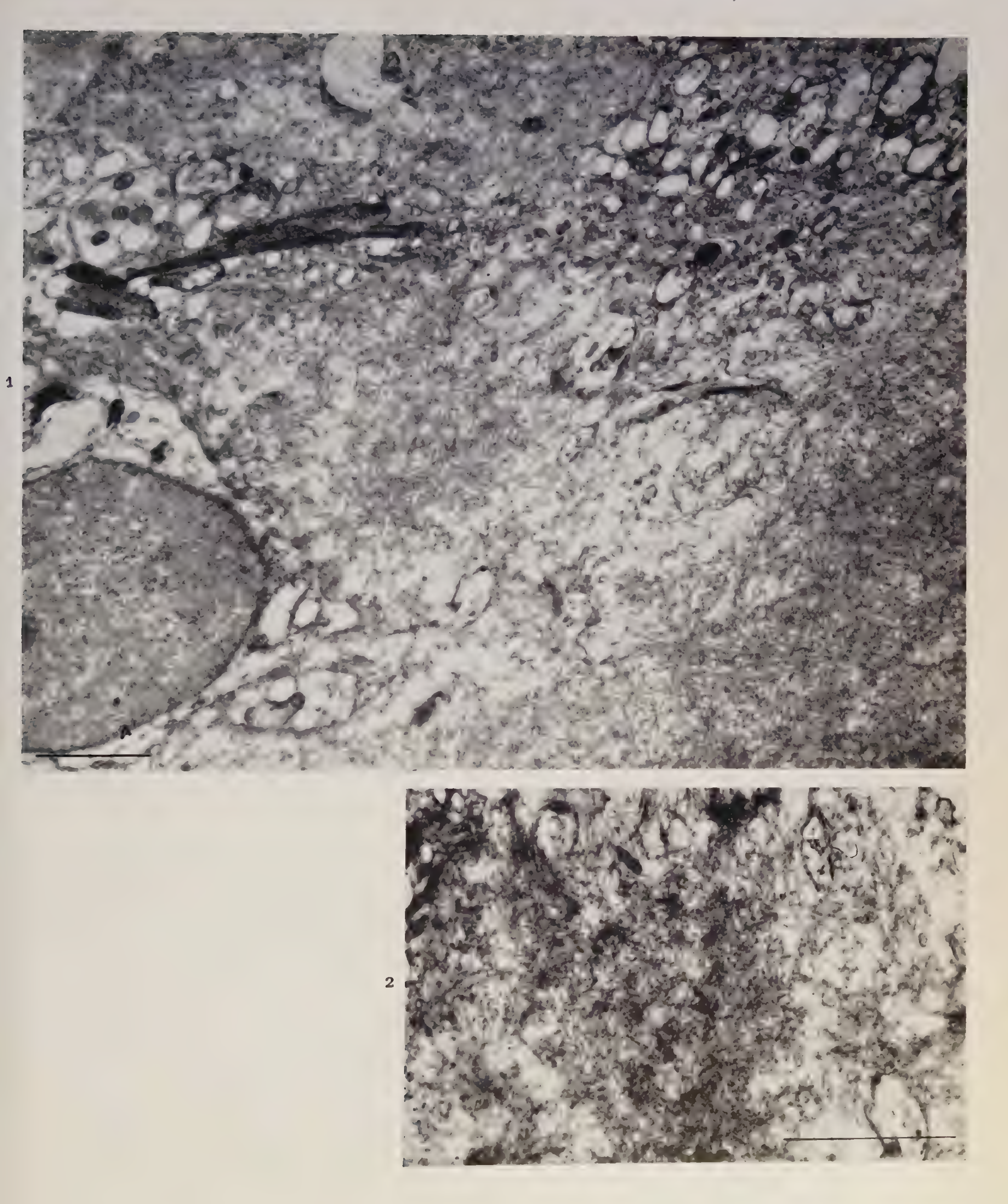
(*) Séance du 25 janvier 1960.

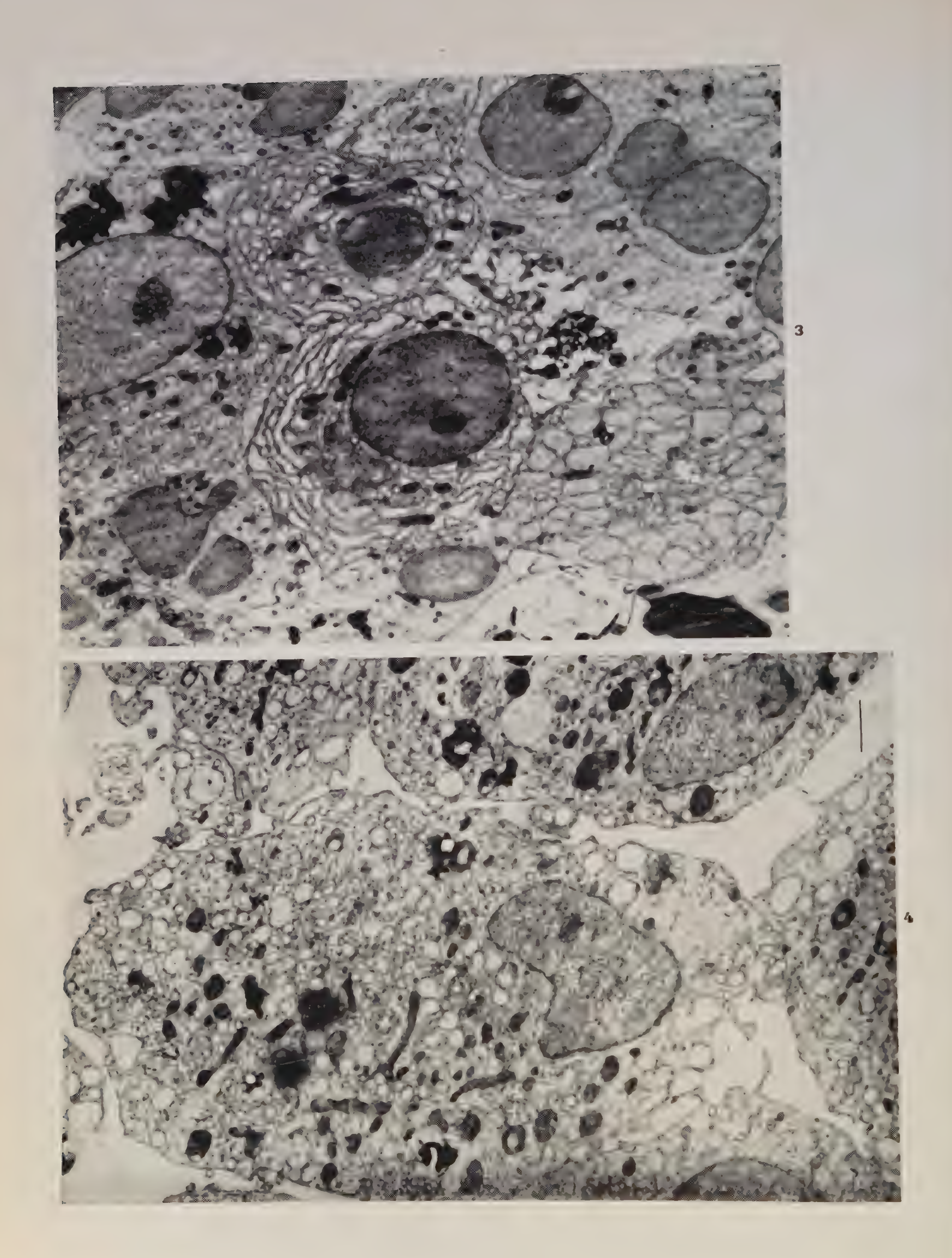
(1) D. SPIRO, *Amer. J. Path.*, 35, n° 1, 1959, p. 47-73.

(2) A. S. COHEN et E. CALKINS, *Nature*, 183, n° 4669, 1959, p. 1202-1203.

(3) A. S. COHEN, L. WEISS et E. CALKINS, *Clin. Res.*, 6, 1958, p. 237.

(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)


1
2



CANCÉROLOGIE. — *Sur le déterminisme de la sensibilité à l'action tumorigène des rayons X chez* Drosophila melanogaster *Meig.* Note (*) de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

La réponse à l'irradiation par la formation des tumeurs mélaniques dépend, chez la drosophile, de la constitution héréditaire des individus irradiés. Cependant, la sensibilité à l'action tumorigène des rayons X ne peut être attribuée exclusivement à la présence dans le génotype du « gène tumoral » responsable de la prédisposition héréditaire à la tumorigénèse spontanée.

L'irradiation par les rayons X des œufs ou des jeunes larves de drosophile peut provoquer la formation de tumeurs mélaniques lorsque les individus irradiés arrivent vers la fin de leur développement larvaire. Mais tandis que l'incidence des tumeurs induites par les rayons X reste toujours assez faible chez les larves des souches non tumorales, elle est très grande chez les larves des souches tumorales qui, dans les conditions habituelles de l'élevage, donnent déjà un certain pourcentage d'individus tumoraux ([1]).

Chez ces souches la prédisposition héréditaire à la tumorigénèse spontanée est déterminée essentiellement par un « gène tumoral » dont le rôle consiste à créer des conditions favorables à la cancérisation de certains hémocytes de la larve ([2]). Ce gène semble agir par l'intermédiaire d'un principe inducteur que les travaux de certains auteurs tendent à rapprocher d'un virus ([3]).

On pouvait donc se demander si la seule présence du « gène tumoral » favorisait l'action cancérigène des rayons X.

Le moyen simple de répondre à cette question est d'étudier le comportement, après irradiation, des hétérozygotes pour le « gène tumoral », issus des croisements entre les mouches de souches tumorales et les mouches de souches non tumorales.

La tumorigénèse étant influencée par de nombreux facteurs génétiques, l'incidence des tumeurs chez les hybrides dépend de la combinaison des souches parentales qui ont participé aux croisements ; la descendance de certains croisements peut même être complètement exempte de tumeurs ([4]).

J'ai irradié des œufs de souches tumorales pures, des œufs de souches non tumorales et des œufs hybrides. Les irradiations ont été faites 5 à 20 h après la ponte. L'appareil utilisé était du type « Véga » à anticathode de tungstène, opérant dans les conditions suivantes : 250 kV, 12 mA, filtre 2 mm Al + 0,3 mm Cu. Dose 600 r, donnée avec un débit de 200 r/mn ([5]).

L'examen pour la présence ou l'absence de tumeur a été fait sur les pupes.

Le tableau ci-après groupe les résultats obtenus.

Malgré une mortalité plus grande parmi les larves issues des œufs irradiés, l'augmentation de la proportion des individus porteurs de tumeurs dans

Provenance des œufs (*).	Témoins non irradiés sans tumeurs.	avec tumeurs.	% tumeurs.	Irradiés sans tumeurs.	avec tumeurs.	% tumeurs.
Souches non tumorales :						
8 (phénotype *ebony*)	221	0	0	109	2	1,8
Antibes (phénotype sauvage)	121	0	0	553	1	0,2
e cl	310	0	0	138	5	3,5
Souches tumorales :						
cl tu	104	140	57,4	0	116	100,0
cl tu (σ)	52	11	17,5	1	75	98,7
tu vg bw	0	150	100,0	0	98	100,0
Hybrides F 1 (résultats globaux pour les croisements dans les deux sens : ♀ *tu* × ♂ + et ♀ + × ♂ *tu*) :						
Antibes × *tu vg bw*	476	0	0	168	3	1,8
Antibes × *cl tu*	734	0	0	206	0	0
8 × *tu vg bw*	94	26	21,7	9	32	78,0
8 × *cl tu*	55	2	3,5	151	42	21,8

(*) Toutes les souches tumorales utilisées dans ces expériences possédaient le même gène tu^{48a}.

les lots irradiés est réelle et ne peut pas être attribuée à leur survie sélective, *a priori* très peu probable. Cette augmentation reste en effet statistiquement significative, même si l'on rapporte les proportions des individus tumoraux non pas au nombre des pupes observées, mais à celui des œufs mis en expérience. Ainsi, les résultats obtenus : *a*. confirment l'importance de la constitution héréditaire pour l'induction des tumeurs par les rayons ionisants et *b*. montrent en même temps que l'action de cet agent ne doit pas s'exercer directement sur le « gène tumoral ».

En effet, la réaction des hybrides est corrélative du phénotype des témoins non irradiés. Indépendamment du fait qu'ils possèdent tous le « gène tumoral » à l'état hétérozygote, certains hybrides se comportent comme des mouches de souches tumorales, d'autres, au contraire, comme celles de souches non tumorales.

Le processus de la formation des tumeurs comprend chez la drosophile plusieurs étapes, dont chacune a son déterminisme particulier. Si les rayons X n'agissent pas sur le fonctionnement du « gène tumoral », leur action doit s'exercer sur un autre chaînon du processus de la tumorigénèse.

(*) Séance du 8 février 1960.

(1) Hartung, *Cancer Res.*, 2, 1942, p. 837-840; Glass et Plaine, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 38, 1952, p. 697-705; Plaine et Glass, *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 829-833; Plaine, *Genetics*, 40, 1955, p. 268-280; *Cancer Res.*, 15, 1955, p. 151-158.

(2) Ghelelovitch, *Biol. Méd.*, 48, 1959, p. 52-97.

(3) Burton, Friedman et Mitchell, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 356-365.

(4) Ghelelovitch, *Biol. Méd.*, 47, 1958, p. 711-810.

(5) Les irradiations ont été faites dans le laboratoire de M. R. Latarget à l'Institut du Radium.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les effets de l'acide silicique en administration répétée.* Note (*) de MM. **Michel Mosinger**, **Guy Cartouzou** et **Guy de Bisschop**, présentée par M. Robert Courrier.

Suivant une conception défendue par certains auteurs (King et Nagelschmidt, Jaeger, Seifert), les effets sclérosants de la silice sont dus à des forces physiques de surface agissant directement sur la synthèse du collagène et la production d'hyaline.

Un autre groupe de conceptions admet que le facteur actif est représenté par les produits de la solubilisation de la silice. L'acide silicique monomère, l'acide oligomère ou polymère et la silice colloïdale ont été incriminés.

Nous avons administré à des rats et à des cobayes de l'acide silicique préparé par la méthode d'Alexander (1953) qui consiste à agiter un métasilicate avec une résine échangeuse de cations sous forme acide à la température de 2° C. La solution obtenue contient 0,50 à 0,60 % de SiO_2 et correspond à une solution 0,1 M. Le degré de polymérisation constaté immédiatement après la préparation est de 10 à 18 %.

Quatorze rats de 150 à 290 g ont reçu une à deux injections intrapéritonéales par jour de 0,5 ml de solution diluée (0,75 mg/ml) d'acide silicique. Sept sont morts spontanément dans les 17 jours après avoir reçu 4 à 10 injections. Sept sont morts ou ont été sacrifiés 31 à 91 jours après le début du traitement après avoir reçu 19 à 45 injections. Quatre rats ont reçu des injections de 0,5 ml d'une solution concentrée à 6 mg/ml d'acide silicique. Un animal est mort après 3 jours, les trois autres ont été sacrifiés après 18 à 32 jours.

Vingt-deux cobayes ont été traités par une dose élevée d'acide orthosilicique (88 à 98 mg par kilogramme de poids), 14 animaux sont morts spontanément ou ont été sacrifiés à l'état préagonique 3 h à 5 jours après l'administration de l'acide. Huit animaux ont résisté à l'administration de la dose massive et ont été traités par des injections journalières de 8,3 à 9,1 mg/kg. Ces animaux sont morts ou ont été sacrifiés 7 à 116 jours après le début du traitement et après avoir reçu des doses totales de 81,5 à 126,9 mg. La mort est survenue le lendemain de la dernière injection sauf chez un animal qui a été sacrifié 100 jours après la dernière injection.

Nous avons étudié chez ces animaux le syndrome anatomo-pathologique local (péritonéal), le syndrome anatomo-pathologique général, le métabolisme de la silice et le syndrome métabolique général.

1° Le syndrome anatomo-pathologique local (péritonéal, épiploïque et mésentérique) évolue en cinq phases : 1° une phase exsudativo-œdémateuse; 2° une phase exsudativo-nécrotique; 3° une phase granulomateuse; 4° une phase sclérosante; 5° une phase scléro-hyaline.

A ce moment, on relève une épiploïte et une mésentérite sclérosante et rétractile et une péritonite adhésive, vélamenteuse et encapsulante. L'hyalinisation qu'on observe dans le tissu de sclérose qui se développe doit être rapprochée de l'hyalinose qui apparaît dans le nodule silicotique provoqué par la silice cristalline.

2° Le syndrome anatomo-pathologique général comprend :

a. Un syndrome général mésenchymateux caractérisé notamment par une réticulo-endothéliose diffuse marquée, avec production, dans les ganglions lymphatiques et la rate, de follicules réticulo-histiocytaires arrondis analogues à ceux relevés chez les animaux traités par des doses élevées de silice cristalline.

b. Un syndrome viscéral avec hépatite épithélio-conjonctive, néphrite glomérulo-épithéliale et réactions pulmonaires marquées.

c. Un syndrome neuro-endocrinien caractérisé par des réactions neuro-végétatives périphériques et diencéphaliques importantes, de l'atrophie testiculaire, de l'hyperfonctionnement histophysiologique thyroïdien et de l'hypertrophie cortico-surrénale.

3° Le métabolisme de la silice évolue en trois phases :

a. Dans la première période, la silice s'accumule dans la rate, le foie et le poumon et n'est pas augmentée dans le rein;

b. Dans la deuxième période, la silice diminue dans le foie et le poumon, reste élevée dans la rate et augmente dans les reins;

c. Dans la troisième période, la silice diminue également dans la rate qui devient moins riche en silice que les reins.

4° Le syndrome métabolique général est variable suivant les doses administrées.

a. Chez le Rat, les faibles doses déterminent une augmentation forte des α_2-globulines et parfois une augmentation des α-glucoprotéines et des β-lipoprotéines ainsi qu'une diminution marquée des γ-globulines qui remontent dans une deuxième phase. Les fortes doses déterminent une augmentation marquée des γ-globulines et une augmentation des β-globulines et des β-lipoprotéines.

b. Chez le Cobaye, on note une augmentation nette des γ-globulines.

Dans leur ensemble, ces manifestations s'apparentent à celles relevées chez les animaux traités par des doses intrapéritonéales élevées de quartz. Cette parenté plaide en faveur de la conception suivant laquelle la silice agit, en grande partie, par l'intermédiaire d'acide silicique monomère ou oligomère.

(*) Séance du 20 mai 1959.

(*Institut de Médecine légale, d'Hygiène industrielle et de Médecine du Travail de l'Université d'Aix-Marseille.*)

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 21 décembre 1959.)

Note présentée le même jour, de MM. *Michel Durand Delga*, *Jean Magné* et *Yves Peyre*, Découverte du Crétacé moyen dans le Bétique de Malaga et le Pénibétique d'Antequera (Andalousie) :

Page 2797, 15e et 16e lignes, *au lieu de* Cénomanien (moyen ou supérieur), *lire* Cénomanien (inférieur ou moyen).

(*Comptes rendus* du 25 janvier 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. *Léon Velluz*, *Georges Muller*, *Roland Bardoneschi* et *André Poittevin*, Sur un accès à l'aldostérone à partir de structures stéroïdes de la série biliaire :

Page 727, 22e ligne, *au lieu de* carboxyles 3 et 20, *lire* carbonyles 3 et 20.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1960.

Cours d'analyse de l'École polytechnique, par Camille Jordan. Troisième édition revue et corrigée. Tome I. *Calcul différentiel*. Tome II. *Calcul intégral*. Tome III. *Équations différentielles*. Paris, Gauthier-Villars, 1959. Nouveau tirage reproduit par photographie; 3 vol. 21,5 cm (présenté par M. Gaston Julia).

Cours de la Faculté des sciences de Paris. *Cours de mathématiques générales* (*Analyse et Géométrie*), par René Garnier. Tome IV. *Équations différentielles. Équations linéaires aux dérivées partielles. Énoncés de problèmes d'examens*. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, par Paul Pascal. Tome XVI. *Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium*, par André Chrétien, Louis Domange, Jacques Faucherre, Max Geloso, Moïse Haïssinsky, Paul Pascal, Mlle Suzanne Tribalat. Tome XVIII. *Complexes du fer, du cobalt et du nickel*, par J. Amiel, Clément Duval, Mme Raymond Duval, Paul Job, André Michel, Paul Pascal. Paris, Masson, 1959; 2 vol. 26 cm.

Analysis of deformation, by Keith Swainger. Vol. 5. *Waves and Vibrations*. London, Chapman and Hall, 1959; 1 vol. 22 cm.

Ciba Foundation. Colloquia on Ageing. Vol. 5. *The Lifespan of animals*, by G. E. W. Wolstenholme, Maeve O' Connor. London, J. and A. Churchill, 1959; 1 vol. 21 cm.

Gœthe neue folge des Jahrbuchs der Gœthe-Gesellschaft. Im Auftrage des Vorstands herausgegeben, von Andreas B. Wachsmuth. Sonderdruck, Bd 21, 1959 : *Cuvier und Gœthe*, von Hermann Bräuning-Oktavio. Weimar, Hermann Böhlaus Nachf., 1959; 1 extrait 24 cm.

Émile Borel, par E. F. Collingwood, in *Journal of the London Mathematical Society*, s. d.; 1 extrait 26 cm.

Some ferments at Wisconsin, 1901-1947. *Memories and Reflections*, by George C. Sellery. Madison, University of Wisconsin Press, 1960; 1 vol. 24 cm.

Darwin's notebooks on transmutation of species, by Sir Gavin de Beer, in *Bulletin of the British Museum. Natural history*, vol. 2, nº 2. London, 1960; 1 fasc. 25 cm.

Annuaire pour l'an 1960, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 20 cm.

(*A suivre*).